RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 17 maggio 1914.

F. D' Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Geologia. — *Lembi fossiliferi quaternarî e recenti osservati nella Sardegna meridionale dal prof. D. Lovisato.* Nota del Corrispondente A. Issel.

Per soddisfare al desiderio espressomi dal mio riverito collega ed amico prof. Domenico Lovisato, infaticabile esploratore della Sardegna, ho esaminato le ricche serie di fossili recenti e quaternarî da lui raccolte nella parte meridionale dell' isola, e mi faccio ora a render conto delle mie osservazioni.

Le specie di fossili comunicatemi dal Lovisato sono in grandissima parte riferibili alla classe dei molluschi, ed io sono riuscito a determinarle quasi tutte, col sussidio di monografie relative alla fauna malacologica mediterranea, e confrontandole con esemplari tipici pertinenti alla fauna odierna del nostro mare.

Non ho creduto necessario trascrivere nella mia Nota il catalogo ragionato e completo dei fossili sottoposti al mio esame, perchè avrebbe accresciuto il volume della Nota senza aumentarne il valore. Mi è parso preferibile il partito di recar solo l'elenco delle specie e varietà più abbondantemente rappresentate, e in particolar modo di quelle che sono più caratteristiche, dal punto di vista della distribuzione geografica e stratigrafica.

Ho colto inoltre l'opportunità offertami da questo lavoro per esporre alcune considerazioni sull'ordinamento dei terreni quaternarî.

I fossili raccolti dal Lovisato provengono dalle aree e dai punti seguenti:

1) Sponda orientale dello stagno di Santa Gilla e specialmente un punto situato sulla sponda di detto stagno, sotto Fangario, lungo la linea ferroviaria.

2) Sotto la stazione ferroviaria di Cagliari e lungo la linea ferroviaria in prossimità di questa stazione. Si trova colà un calcare siliceo turoniano, forato da litodomi e da spugne.

3) Banco di sabbia a Lutraria, che si trova fra lo stagno di Monserrato e S. Mauro, sotto la villa Mossa, come pure un lembo di sabbione sovrapposto a detto banco dall'altra parte del ponticello attraversato dalla ferrovia secondaria.

4) Parte nuova del Camposanto di Cagliari, formazione messa allo scoperto da poco più di 10 anni, e che consiste in conglomerato ghiaioso e sabbioso poco tenace, con numerose conchiglie assai alterate (sembrano calcinate) e infrante, punto assai vicino alla riva odierna.

5) Spiaggia delle saline di S. Bartolomeo, presso la stazione biologica, a brevissima distanza dalla riva attuale.

6) Dalla estremità meridionale della Cala Mosca, sotto il semaforo di S. Elia, alla Grotta della Foca. Si tratta di sabbione sciolto o più o meno concreto, il quale si solleva fino a poco più di 1 m. sul livello marino attuale, ed è ricco di conchiglie marine; fra queste poche terrestri, con scarsi coralli, echinodermi e resti di crostacei. Le sabbie riposano sopra calcari a Lithothamnium forati dai litodomi.

7) Spiaggia del Poetto, a breve distanza a nord-est della Cala Mosca, ove si trovano sabbie conchiglifere emerse, analoghe per età e giacitura a quelle della Cala Mosca.

Ricevetti inoltre qualche fossile dal quaternario del Sulcis, dalle vicinanze dello stagno di Pilo (Nurra di Sassari) e dalla spiaggia emersa delle Saline; ma si tratta di materiale troppo scarso, perchè io possa dedurne illazioni di qualche valore. Taccio per analoga ragione di altri campioni di fossili e di rocce provenienti da parecchi punti della Sardegna settentrionale non compresi fra quelli testè ricordati.

Dalla prima località, situata, come si è detto, presso le rive dello stagno di Santa Gilla, provengono oggetti di due età diverse, cioè gusci di ostriche, di Cardium, e d'altri molluschi bivalvi, come pure di patelle, in gran parte spezzati, che sembrano di data recentissima ed hanno i caratteri di avanzi di pasto, analoghi secondo Lovisato ai Kjökkenmödding, mentre altri, raccolti in principal modo sotto Fangario e d'aspetto più antico, non subirono certamente alterazione e trasporto per mano dell'uomo. Fra questi abbonda una varietà di Ostrea edulis, affine a quella che vive a Cancale (Atlantico), associata alla var. tarentina, e si trova il Pectunculus violacescens, Lamarck. Valve d'ostriche ed avanzi di altre conchiglie, fra le quali ho cre-

duto riconoscere l'Eastonia rugosa, Chemnitz, sono cementati con ciottoli e ciottoletti in un conglomerato assai tenace. Il banco d'ostriche raggiunge circa 1 m. di potenza, ed è sottoposto a sabbie argillose bigie senza fossili.

Al Monte S. Michele, collinetta situata a breve distanza dal punto suaccennato, verso levante, Lovisato osservò tracce recenti lasciate dal mare, e raccolse un campione di roccia cui aderiscono tubi calcarei che sembrano di Vermetus.

Il materiale estratto dal punto n. 2 (sotto la stazione delle ferrovie reali di Cagliari) consiste in un conglomerato conchiglifero, con Cardium tuberculatum, Linné, Venus sp., Tapes sp., Loripes lacteus, Linné, e fusti di Posidonia, in frammenti di calcare forato dalle foladi e foladi libere (Pholas dactylus, Linné) (1). Dai fori praticati da dette foladi ho tratto sabbia contenente: Conus Mediterraneus, Brug.; Nassa costulata, Renier; Bittium reticulatum, Da Costa; Cerithiopsis Metaxae, Delle Chiaie; Rissoa (Zippora) auriscalpium, Linné; Rissoa (Apicularia) Guerini, Recluz; Loripes lacteus, Linné.

In questi fossili non trovo elementi che mi consentano di ascriverli ad un piano diverso dal recente; infatti sarebbero da riferirsi, secondo Lovisato, al periodo preromano. Il conglomerato si trovava a circa 2 m. sul livello marino.

Un esemplare di calcare siliceo, ricevuto da me coll'indicazione di « Piano delle ferrovie reali di Cagliari », oltre a numerosi fori di litodomi e ad erosioni di spongiari, conteneva in uno dei primi Venerupis irus, Linné.

La località indicata al n. 3 della mia enumerazione (fra S. Mauro e lo stagno di Monserrato) ha fornito buon numero di conchiglie d'aspetto recente, vissute in posto, ed altre, in gran parte artificialmente infrante, associate a manufatti, e sono indubbiamente avanzi di pasti.

Le conchiglie non trasportate o mutilate dall'uomo appartengono a 68 specie tutte marine e tutte appartenenti alla fauna attuale. Le più abbondanti sono: Murex trunculus, Linné; Cerithium vulgatum, Bruguière (le varietà labrosum e subasperum di Monterosato); Arca Noae, Linné; Ostrea edulis, Linné; var. lamellosa, Brocchi; Venus gallina, Linné; Loripes lacteus, Linné. Notevoli, perchè non comuni: Murex (Ocinebra) Edwardsi, Payraudeau; Nassa (Arcularia) gibbosula, Linné; Lucina (Divaricella) divaricata, Linné; Lucina borealis, Linné; Corbulomya Mediterranea, Da Costa, e principal-

(1) Le foladi appartengono ad individui di non comuni dimensioni e praticarono fori che misurano fin 28 mm. di diametro.

mente Lutraria lutraria, Linné e Panopaea glycimeris, Born. Oltre alle conchiglie sono da segnalarsi alcuni Balanus.

« Gran parte degli accennati fossili si trova contenuta in un banco dall'altra parte del ponticello attraversato dalla ferrovia secondaria » (son parole di Lovisato), che il raccoglitore definisce banco a Lutraria, e giace all'altitudine di 3 a 4 m. Oltre alla Lutraria, vi si osservano Panopaea glycimeris, Arca Noae, Pinna nobilis, Linné; Murex trunculus ecc.

Al di sopra di questo giacimento si vede un sabbione argilloso colle due varietà testè menzionate di Cerithium vulgatum; Cerithiopsis Metaxae, Delle Chiaie; Pirenella conica, Blainville, var.; Cardium edule, ecc. I documenti paleontologici non consentono fin qui di asserire che i due depositi appartengano alla serie quaternaria.

I gusci mutilati di Ostrea, di Mytilus, d'Arca, di Patella e di Trochus più recenti, per la speciale modalità di frattura di cui portano le tracce, sono da ritenersi per la massima parte residui di pasto. Alcune conchiglie di Columbella rustica, Linné, dall'apice mozzato, raccolte con questi residui, furono probabilmente così ridotte di proposito deliberato, per servire ad uso di monile o affine di ornarne qualche indumento.

I manufatti consistono principalmente in cocci di fittili non torniti e cotti sulla brace, fittili d'impasto grossolano di tipo neolitico. Vi sono compresi pezzi di olle ovoidali, con ansa e senza, ed un frammento di vaso emisferico provvisto di carena ottusa, parallela e prossima al margine. V'ha pure una rozza cuspide scheggiata ed ammaccata, la quale, essendo costituita di roccia piuttosto tenera, non poteva servire che ad uso di stromento contundente. Ricorderò anche ciottolini di pietra verde e frammenti di calcare, che sembrano trovarsi in quel giacimento perchè trasportati dall'uomo; inoltre residui di scorie metallurgiche, le quali accennano ad un intervento dell'uomo posteriore ai tempi cui si possono attribuire i fittili.

Avvalorano l'interpretazione che alcuni oggetti sopraenumerati sieno da considerarsi come relitti di pasti parecchie ossa di piccoli erbivori, artificialmente spezzate, cui erano associati.

Il giacimento della parte nuova del camposanto di Cagliari, situato non lontano da questa città verso oriente, è il quarto di quelli esplorati dal prof. Lovisato, dei quali egli mi comunicò i fossili, che consistono in ossa di ruminanti, cioè di Cervo e di Muflone, in pessimo stato di conservazione, e in conchiglie in gran parte guaste e calcinate. Queste si distinguono per le dimensioni generalmente maggiori delle normali ed appartengono a 20 specie, fra le quali prevalgono per numero: Cerithium vulgatum, Bruguière, Eastonia rugosa, Chemnitz, e Cardium edule, Linné.

Degne di nota per le dimensioni eccezionali: Cassis undulata, Gmelin; Tritonium nodiferum, Lamarck, e Cardium edule, Linné. Ma specialmente sono meritevoli di particolare attenzione:

Conus testudinarius, Martini (1) attualmente estinto nel Mediterraneo e che sopravvive nelle acque del Senegal; Cardium edule, Linné, var. Cotronensis, Gignoux. Si tratta di varietà segnalata nei depositi quaternarî della Calabria e mancante alla fauna vivente (2); Tapes senescens, Doderlein, var. subtriangularis, specie e varietà estinta, propria al pliocene, della quale si trova una buona illustrazione nell'opera di Cerulli-Irelli « Fauna malacologica Mariana » (Paleontographia Italica, Pisa, 1908). L'unico esemplare sottoposto al mio esame corrisponde alla fig. 22 della tav. XII di detta Memoria.

Le conchiglie raccolte o osservate nella parte nuova del Camposanto di Cagliari sono spesso impigliate in un conglomerato arenaceo, che ricetta anche qualche corallo ed ossa di piccoli ruminanti. Il giacimento, di cui si tratta, è interposto fra i livelli di 7 e 10 m. sul mare.

La quinta località, fra quelle sopra enumerate, è la spiaggia delle saline di S. Bartolomeo, presso la riva del mare a m. 1,50 su questo, spiaggia sulla quale sorge la nuova stazione biologica. Essa somministrò al Lovisato 25 specie o varietà di conchiglie, parte delle quali erano originariamente impigliate in un conglomerato; tutte appartengono alla fauna vivente. Parmi opportuno segnalare nel numero:

Purpura haemastoma, Linné; Nassa (Amycla) semistriata, Brocchi; Conus Mediterraneus, Bruguière, var. oblonga, Bucquoy, Dolfuss e Dautzemberg; Cerithium vulgatum, Bruguière, var. spinosa, de Blainville (non Philippi); Ostrea edulis, Linné, var. Cirnusi, Payraudeau; Cardium edule, Linnè, var. Lamarcki, Reeve; Scrobicularia plana, Da Costa; Pholas dactylus, Linné. Una sola conchiglia terrestre, l'Helix (Helicogena) vermiculata, Müller. Le specie più abbondanti sono Cerithium vulgatum, Bruguière, var. spinosa e Cardium edule, Linné. Colle accennate conchiglie, che sembrano riferibili ad una fauna recente, si rinvennero un molare di suino e frammenti d'ossa lunghe indeterminabili.

Di gran lunga più ricco di tutti gli altri è il deposito fossilifero che dal Capo S. Elia, sotto il semaforo, si estende all'estremo limite meridionale della Cala Mosca, e risulta di sabbie o sabbioni, quali sciolti, quali concreti, adagiati sopra un calcare a Lithothamnium elveziano, forato dai litodomi, sabbie sollevate a 1 m. o poco più sul livello marino. La roccia assume aspetto diverso secondo la grossezza degli elementi e i fossili cui dà ricetto. Ad Is Mesas una roccia analoga apparisce foggiata in strati tabulari, forse perchè costituita di sabbie sottili ed omogenee, tenacemente cementate.

(1) La specie di cui si tratta è stata recentemente descritta e figurata da Gignoux nell'opera *Les formations marines plioc. et quat. de l'Italie du sud*, etc., p. 479. tav. VI, fig. 4-7. Lyon-Paris, 1913.

(2) Si troveranno indicazioni in proposito nell'opera precitata di Gignoux.

I fossili di questa formazione e della parte nuova del camposanto di Cagliari furono in parte determinati dal dott. Maurizio Masera, il quale ne fece oggetto di una tesi di laurea, che rimase inedita (1). Quelli da me studiati si riferiscono a 160 specie ben distinte, fra le quali resti (chele) di crostacei brachiuri, tre conchiglie terrestri, un echinide e due corallari. Tutte le altre sono conchiglie marine.

I resti di crostacei appartengono, almeno in parte, al genere Callianassa; gli echinidi si riferiscono al Echinus (Strongylocentrotus) lividus; i coralli a Cariophyllia cyatus, Solander, e Cladocora cespitosa, Milne Edwards e Haime. Le conchiglie terrestri sono: l'Helix (Iberus) Carae, Cantraine; Helix (Xerophila) trochoides, Poiret, ed altra specie indeterminabile.

Fra i testacei marini prevalgono per numero di esemplari: Nassa incrassata, Müller; Columbella rustica, Linné; Conus Mediterraneus, var. Vayssieri, Cerithium vulgatum Bruguière; Bittium reticulatum, Da Costa; Turbo rugosus, Linné; Gibbula Adansoni, Payraudeau; Gibbula varia, Linné; Littorina neritoides, Linné, Barleeia rubra, Adams; Rissoa Guerini, Recluz; Rissoa pulchella, Philippi; Fissurella costaria, Basterot; Pectunculus insubricus, Brocchi; Pectunculus pilosus, Born; Arca Noae, Linné; Arca barbata, Linné; Cardita calyculata, Linné; Venus verrucosa, Linné; Meretrix chione, Linné; Lucina (Tugonia) reticulata, Linné; Loripes lacteus, Linné. Specie o varietà notevoli perchè non comuni: Nassa (Arcularia) gibbosula, Linné; Murex (Pseudomurex) Meyendorfi, Calcara; Triton Parthenopaeus, v. Salis (T. succinctum, Lamarck) T. corrugatum, Lamarck; Cerithiopsis Ragusinum, Brusina; Mytilus edulis, Linné, var. ungulata, Venus verrucosa, Linné, var. turgida, Issel (2); Eastonia rugosa, Chemnitz (3). Ma mi piace chiamare principalmente l'attenzione dei paleontologi, per l'importanza loro dal punto di vista geografico e stratigrafico, sulle seguenti:

(1) Un sunto delle osservazioni fatte da questo studioso fu presentato verbalmente alla Società per il Progresso delle Scienze, nella sua riunione tenuta in Genova.

(2) Questa varietà, che si distingue per la convessità delle valve, assai maggiore del consueto, si trova pure in parecchi dei nostri depositi subappennini.

(3) Specie, rara nel Tirreno e non frequente nel Mediterraneo occidentale, è invece comune nell'Atlantico medio e meridionale, lungo i lidi del Portogallo, del Marocco, delle Canarie e della Guinea, e fu segnalata alle isole Nicobar, alle Liew Kiew e nella California. Si trova fossile in buon numero di depositi italiani, ed esteri, quaternarî e pliocenici; come pure in altri della Francia e della Svizzera riferibili a parecchi orizzonti miocenici. (Dalla Memoria del prof. R. Meli, *Sulla Eastonia rugosa; Chemn.* ecc. Modena, 1897).

Conus testudinarius, Chemnitz; Conus Mediterraneus, Bruguière, var. Vayssieri, Pallary; Strombus bubonius, Lamarck; Tritonidea (Cantharus) viverrata (?), Kiener; Patella Lamarcki, Payraudeau, var. percostata, De Gregorio; Tapes Senegalensis, Gmelin; Cardium edule, Linné, var. Cotronensis, Gignoux. La prima, come si è detto, è vivente nel Senegal, e così la terza e la quarta; propriamente caratteristiche la var. Vayssieri del Conus Mediterraneus, e la var. Cotronensis del Cardium edule, già osservate in altri giacimenti della stessa età.

La Patella Lamarcki non è rara nel Mediterraneo meridionale e occidentale e in qualche punto dell'Atlantico, ma si trova con poca frequenza nel Tirreno e lungo le rive della Provenza. La sua var. percostata, che si distingue dal tipo per l'altezza maggiore rispetto al diametro dell'apertura, e per le coste assai più sporgenti, è ritenuta specie peculiare dal De Gregorio, e si trova fossile nella caverna d'Addaura in Sicilia. Si tratta perciò di una forma antiquata, estinta.

Della Tapes Senegalensis trovai nella raccolta Lovisato tre valve ben conservate, e credo di averle determinate con sicurezza confrontandole colle sette ottime figure di questa specie date dall'Hidalgo nella tavola XLIII della sua opera *Moluscos de Espana,* come pure consultando le relative descrizioni.

Il settimo giacimento fossilifero, dal quale fu tratto il materiale paleontologico sottoposto al mio esame, è quello della Spiaggia del Poetto, che è propriamente la continuazione del lembo sabbioso di Cala Mosca, ed ebbe origine nello stesso periodo di tempo e sotto l'impero delle medesime condizioni.

Oltre ad un echinide, l'Echinocyamus pusillus, Gray (13 esemplari), e ad un asteride, l'Asterina gibbosa, Forbes (un solo esemplare), il prof. Lovisato ottenne dalla detta spiaggia una dozzina di specie di conchiglie marine, fra le quali due relativamente abbondanti, la Patella caerulea, Linné, e il Mytilus edulis, Linné, var. angulata. Notevoli: Purpura haemastoma, Linné; Fissurella latecostata, Brugnone; Cardium (Laevicardium) Norvegicum, Spengler, var. Senegalensis, Dautzemberg. In alcuni punti le sabbie e i tritumi di conchiglie sono più o meno cementati.

Quantunque non confortato dal ritrovamento di fossili caratteristici, credo non possa revocarsi in dubbio l'affermazione che si tratta di un lembo quaternario contemporaneo a quello di Cala Mosca, e quindi quaternario medio.

I fossili di Cala Mosca e della Spiaggia del Poetto appartengono in piccolissima parte alla zona sopramarina; a quella superiore cioè all'alta marea; tali sono la Littorina neritoides, Linné (L. caerulescens, Lamarck), e le tre specie di Helix comprese nella raccolta), e nel rimanente

consistono in conchiglie e coralli che allignano nelle acque sottili, cioè nei fondi che intercedono fra il livello dell'alta marea e una trentina di m. A rigor di termine non si può affermare tuttavolta che tali specie siano vissute proprio al livello in cui erano confinate i molluschi della zona superficiale; ma è presumibile che, per fatto del moto ondoso del mare e forse anche per opera dei paguri, abbiano subìto un trasferimento dal largo verso la riva e dal basso all'alto.

Con un opera ponderosa intitolata: *Les formations marines pliocènes et quaternaires de l'Italie du sud la Sicile*, il dott. M. Gignoux riassume i numerosi lavori comparsi intorno ai depositi pliocenici e quaternarî della regione da lui considerata, ed assurge a conclusioni desunte dalle faune e dalla stratigrafia intorno alle vicende verificatesi nel Mediterraneo occidentale, tra la fine del periodo pliocenico e i tempi attuali.

Risultato importante dello studio precitato si è la dimostrazione sicura, in base all'esame di numerosi giacimenti fossiliferi, della individualità ben manifesta dei piani: Pliocene antico, Pliocene superiore o Calabriano, Siciliano e degli strati a Strombus, i due ultimi riferibili al gruppo quaternario. Ciascuna di queste suddivisioni è caratterizzata dalla estinzione di alcune specie di molluschi e dalla comparsa di altre. Gli esempî tipici del piano Calabriano si ravvisano nei depositi classici di Monte Mario, Vallebiaia, Monte Corvo, dintorni di Catanzaro, Nardò, Girgenti.

L'autore scinde poi il Calabriano in inferiore, nel quale le specie immigrate dal nord sono poco numerose, e in superiore, in cui le specie estinte sono assai scarse, e risultano in maggior numero quelle provenienti dal settentrione. Anche le divisioni da lui ammesse sotto i nomi di Siciliano e strati a Strombus sono ben definite, e rappresentate da esempî, quali noti, quali non ancora segnalati prima del Gignoux; tipici, rispetto alla prima, i depositi conosciutissimi di Ficarazzi, di Monte Pellegrino, di Brindisi, di Gallipoli, e, in ordine alla seconda, quelli di Catanzaro, Taranto, Ravagnese, Boveto. Ciascuna di queste fasi cronologiche corrisponde ad antichi livelli marini, più o meno alti sopra il pelo del Mediterraneo odierno.

Rispetto al Pliocene, Gignoux ammette che la trasgressione pliocenica fu non maggiore di 200 m., fra Marsiglia e la Spagna, oltrepassò 1000 m. in Calabria, e raggiunse 500 m. in Algeria (secondo Lamothe). Per quanto si riferisce al quaternario, il livello del Siciliano sarebbe compreso fra 80 e 100 m., e quello degli strati a Strombus segnerebbe rive di 15, 30, 35 m.

Parecchi esempî accennerebbero a livelli intermedî fra quelli del Siciliano e del piano a Strombus; e non mancherebbero casi, massime nel l'estremità meridionale della penisola, di altitudini eccezionali, subordinate alla instabilità del suolo nelle regioni vulcaniche e in quelle soggette a frequenti dislocamenti determinati da terremoti.

L'autore si è studiato di rintracciare, per ciascuno dei suoi piani marini, i corrispondenti livelli d'acqua dolce con fossili caratteristici. Egli, senza indugiarsi nell'esame della fauna terrestre pliocenica antica, accenna alla fauna terrestre contemporanea del suo Pliocene superiore o Calabriano (la stessa propria al complesso denominato Villafranchiano), specie caratteristica della quale sarebbe in Francia e in Italia l'Elephas meridionalis. Contempla poscia le faune del Siciliano e degli strati a Strombus, e attribuisce ad entrambe, nelle formazioni continentali, l'Elephas antiquus, il quale, come dimostrano le note scoperte compiute nella grotta del Principe ai Balzi Rossi, e in Algeria, si sarebbe mantenuto per breve tempo anche posteriormente.

Le deduzioni d'ordine stratigrafico, paleontologico e cronologico che emergono dalle numerosissime osservazioni dello stesso autore e di molti geologi da lui citati, mi sembrano in tesi generale ineccepibili. Ritengo, peraltro, di dover mutare il riferimento del suo Calabriano al Pliocene superiore, perciocchè quest'ultimo piano, distinto dal Calabriano tipico a causa del maggior numero di conchiglie estinte che ricetta (specialmente Pleurotomidae, Cancellaridae, Nassidae, Veneridae) è, per comune consenso, denominato Astiano. Col Calabriano a parer mio esordisce il Quaternario.

A rigor di termine l'attribuzione del Calabriano al Quaternario o al Terziario si riduce ad una questione di parole; ma, nella seconda ipotesi, sostituendo cioè l'appellativo di Gignoux a quello di Pliocene superiore, sinonimo di Astiano, non si rispetterebbe la priorità che indubbiamente appartiene a quest'ultimo nome (1).

Il confine fra i gruppi Terziario e Quaternario, in altre parole fra il sistema pliocenico e il piano calabriano, si può collocare convenzionalmente al di sopra dell'orizzonte di Monte Mario, che corrisponde all'Astiano superiore, e al di sotto degli strati di Vallebiaia, che rappresentano l'Infracalabriano. Questa linea di separazione è tantopiù opportuna per il fatto che i fossili di Monte Mario sono ora perfettamente conosciuti in seguito alla monografia pubblicata dal Cerulli-Irelli nella *Palaeontographia Italica*.

L'introduzione di parecchi tipi artici nella fauna marina, non solo nell'Europa settentrionale, ma anche in Calabria e a Vallebiaia, giustifica siffatta delimitazione fra il Pliocene e il Quaternario.

Finalmente, credo pure opportuno di assegnare al complesso degli strati a Strombus e allo spazio di tempo relativo una denominazione regionale, che in certo modo si possa contrapporre a quelle di Calabriano e di Siciliano, vale dire l'aggettivo di Tirreno.

(1) L'aggettivo Astiano fu proposto nel 1853 da de Rouville per le sabbie d'Asti; quello di Piacentino, che equivale a Pliocene inferiore, data dal 1857 e è dovuto a Mayer-Eymar.

Dopo aver descritto i depositi marini quaternarî della Calabria, delle Puglie, della Sicilia, come pure del littorale Tirreno, e accennato per ragioni di confronto a quelli dell'Algeria, della penisola Iberica, della Provenza, del Nizzardo, delle Baleari, il Gignoux porge qualche indicazione sulle ghiaie e puddinghe, e specialmente sui depositi fossiliferi pertinenti allo stesso periodo segnalati in Corsica. Per quanto concerne la Sardegna, ricorda le osservazioni di Lamarmora, avvertendo che i fossili citati da questo autore consistono esclusivamente in specie littorali non caratteristiche (banales, come egli le definisce), riferibili tutte alla fauna attuale.

Le osservazioni e le raccolte fatte dal prof. Lovisato nelle vicinanze di Cagliari dimostrano come non mancano colà lembi fossiliferi, appartenenti a parecchi orizzonti, più o meno recenti (o meglio posteriori al Pliocene) segnatamente a quello a Strombus, illustrato in modo così esauriente dal naturalista francese, vale a dire al mio piano Tirreno.

Il Gignoux espone in alcune pagine della sua Memoria e in una carta geografica (pag. 5) la distribuzione dei giacimenti pliocenici inferiori e superiori (Calabriani) marini, Pliocenici continentali, Siciliani e Tirreni. Si è veduto come le raccolte del prof. Lovisato accusino l'esistenza, in varî punti della Sardegna meridionale, di spiagge sollevate, con sabbie e conglomerati fossiliferi, che hanno tutti i caratteri dell'orizzonte Tirreno tipico. Inoltre, non per la ricorrenza delle specie caratteristiche notate da Gignoux (Strombus bubonius, Lamarck; Conus testudinarius, Martini ecc.); ma per il fatto che vi si rinvengono in una certa misura conchiglie mancanti alla fauna del Mar Rosso e viventi nell'Oceano Indiano, ritengo che sieno da iscriversi al Tirreno alcuni lembi conchigliferi emersi, allineati lungo le due rive dell'Eritreo, e specialmente quelli situati a maggior altitudine sul livello marino, per esempio i depositi segnalati presso Tor, presso Kosseir, lungo i lidi del golfo D'Akaba, e forse anche alcuni nel deserto di Sues (1).

Le mie considerazioni avvalorano l'antica ipotesi, secondo la quale il Mar Rosso non esisteva durante gli ultimi tempi dell'era terziaria, fino a tutta l'epoca pliocenica superiore o astiana (2).

Al pari della maggior parte dei geologi ho adottato nella mia Memoria l'espressione di Quaternario come attibuto cronologico dei terreni succeduti ai pliocenici; e, seguendo l'esempio di Desnoyers, cui è dovuta una definizione precisa di questa antica denominazione, vi comprendo i terreni

(1) Scrivo Sues perchè questa voce corrisponde al suono del vocabolo presso gli abitanti del paese, secondo la trascrizione italiana, mentre Suez riproduce lo stesso suono a norma della trascrizione francese.

(2) *Morfologia e genesi del Mar Rosso.* Atti del III Congresso geografico italiano. Firenze, 1898. — *Essai sur l'origine et la formation de la Mer Rouge.* Bull. de la Soc. Belge de Géol., de Paléont. et d'Hydrol., tome XIII, année 1899, Bruxelles.

recenti, il deposito dei quali si continua attualmente, e considero il Quaternario quale era, rispetto ai tempi, e quale gruppo in ordine alla serie stratigrafica.

Al vocabolo Quaternario Morlot, seguito da altri studiosi, sostituì Quartario, grammaticalmente più corretto; ciònondimeno l'antica espressione consacrata dall'uso è ancora quella che conta il maggior numero dei fautori.

Non mi dissimulo quanto sia viziosa una terminologia fondata sopra numeri d'ordine, il significato dei quali, col volgere dei tempi, non corrisponde più al concetto originario. Avrei preferito a Quaternario, Neozoico, secondo il significato attribuitogli dallo Stoppani nel 1873 (*Corso di Geologia*, vol. II); ma la stessa voce era stata proposta da Forbes nel 1854 per il complesso dei gruppi Cenozoico e Mesozoico; di più de Lapparent ne fece sinonimo di Terziario, e da Dollo fu adoperata per designare complessivamente Terziario, Quaternario ed Attuale.

Per concludere, assumo la voce Quaternario per distinguere l'ultima delle ere geologiche, come pure il gruppo corrispondente, e divido convenzionalmente questa era nei due periodi Postpliocenico e Attuale od Olocenico (1). Finalmente il primo si suddividè dal basso all'alto, secondo l'ordinamento da me caldeggiato, nei piani Calabriano, Siciliano e Tirreno.

Riassumendo in poche parole i risultati di questo studio, concluderò coll'affermare:

1° che lungo le rive del golfo di Cagliari si trovano alla spiaggia del Poetto, a Cala Mosca (e in punti vicini), come pure nella parte nuova del camposanto di Cagliari, depositi pertinenti al Quaternario medio e precisamente al piano Tirreno, in cui sono caratteristiche alcune specie viventi oggi nelle acque del Senegal ed estinte nel Mediterraneo.

2° Che appartengono probabilmente al medesimo orizzonte il banco a Lutraria, situato a nord di Cagliari e la spiaggia emersa delle saline di S. Bartolomeo, nei quali non furono ancora rinvenuti fossili caratteristici.

3° Che spettano all'Olocene (parte all'età preistorica neolitica, parte alla eneolitica) i depositi situati fra S. Mauro e lo stagno di Monserrato, e sotto la stazione delle ferrovie reali di Cagliari, depositi i cui fossili sono riferibili a specie tutte viventi nel Mediterraneo, essendo tuttavolta un po' diversa la frequenza relativa di dette specie rispetto a quanto si verifica nella fauna attuale del vicino mare, date uguali condizioni fisiche e geografiche.

4° Che l'altitudine massima raggiunta nella Sardegna meridionale dai depositi Tirreni (da 1 a 10 metri) è di gran lunga minore di quelle precedentemente segnalate lungo le rive della Liguria occidentale e del

(1) L'espressione *Holocène* fu adoperata da Gervais per designare il complesso di terreni che comprende le alluvioni, le torbe ed altri depositi che continuano a formarsi anche attualmente; equivale presso a poco all'Antropozoico di Stoppani.

Mar Tirreno (da 15 m. a circa 35), avvertendo che a Ravagnese e a Boveto, presso Reggio di Calabria, questo livello si solleva per eccezione fino ad un centinaio di metri (1).

5° Che, da quanto precede, si palesa ben legittima l'istituzione, per le sabbie a Strombus, di un piano Tirreno, interposto cronologicamente fra il Siciliano e l'Olocene o Attuale.

6° Che i depositi olocenici, sollevati localmente fino a circa 2 m. (stazione ferroviaria di Cagliari), accusano mutamenti nei livelli rispettivi del mare e della terra emersa, avvenuti in tempi recentissimi, probabilmente posteriori alle memorie storiche. La frequenza di certe specie divenute in seguito più rare (alludo per esempio alla Purpura haemastoma e alla Eastonia rugosa), nei depositi olocenici preistorici, accusa nella fauna marina modificazioni incipienti.

Meccanica. — *Sopra la soluzione delle equazioni differenziali del moto di un punto attratto da più centri fissi posti in linea retta.* Nota dell'ing. dott. G. Armellini, presentata dal Socio V. Volterra.

1. In una Nota inserita negli Atti dell'Accademia di Torino (2), il prof. V. Volterra ha mostrato, per primo, la grande utilità che il metodo della stella del Mittag-Leffler poteva avere nella soluzione di molte questioni dinamiche. Il prof. Volterra porta come esempio quei problemi che conducono ad equazioni differenziali del tipo $p_s' = \sum_1^{\nu}{}_r \sum_1^{\nu}{}_k a_{sk}^{(r)} p_k p_r$, essendo $a_{sk}^{(r)} + a_{ks}^{(r)} = 0$; equazioni che egli stesso ha profondamente studiato in altri lavori (3).

Passando poi ad un problema di attrazione newtoniana, il prof. Volterra esamina il moto di un punto attratto da più punti fissi posti in linea retta.

Supponendo che il momento della quantità di moto rispetto alla retta stessa non sia nullo, egli dimostra che l'asse reale dei tempi t è interamente incluso dentro le stelle relative agli elementi incogniti; donde segue che il problema può ritenersi risoluto facendo uso di noti sviluppi, i quali però, non godono dell'uniforme convergenza.

2. Ciò posto, nella presente Nota io mi propongo di dimostrare che, nella questione ora nominata, non solo l'asse reale dei tempi è incluso nelle

(1) Si veda a questo proposito il capitolo III dell'opera precitata di Gignoux.

(2) *Sopra alcune applicazioni della rappresentazione analitica delle funzioni del prof. Mittag-Leffler*, Nota del Socio Volterra, Atti Acc. di Torino, adunanza 16 aprile 1899.

(3) Atti Acc. di Torino: adunanze 27 febbraio, e 27 marzo 1898; e 15 gennaio 1899. Note del Socio V. Volterra.

stelle degli elementi incogniti, ma che, oltre a ciò, noi possiamo sempre costruire una striscia di larghezza finita contenente il detto asse, e limitata da due rette ad esso parallele, la quale resti interna alle stelle ora nominate. Servendoci di questo risultato, potremo grandemente semplificare nel nostro caso gli sviluppi del Mittag-Leffler, riducendoli a serie procedenti secondo le potenze della quantità $\frac{e^{2t}-1}{e^{2t}+1}$. In tal caso otteniamo anche l'uniforme convergenza che, come è noto, non si aveva finchè le nostre cognizioni si limitavano a sapere che solo l'asse reale è interno alle stelle degli elementi che si domandano.

3. In una Nota da me pubblicata nei Comptes-Rendus (1), io ho dimostrato la risolubilità del problema degli n corpi con gli sviluppi del Mittag-Leffler, tutte le volte che si sappia *a priori* che gli urti sono semplici. Come caso particolare di questo teorema troviamo il moto di un punto attratto da più centri fissi, comunque disposti. Sarà bene, però, di far osservare che, nel caso generale in cui i centri fissi sono disposti ad arbitrio, è necessario ricorrere ad una variabile ausiliaria q opportunamente scelta, giacchè l'asse reale dei tempi non è sempre contenuto nelle stelle relative alle variabili. All'opposto, nel caso di cui ora trattiamo, l'asse reale è tutto interno alle stelle nominate, e non occorre quindi alcun uso di parametri ausiliarî; non converrebbe perciò di trattare questo problema col metodo generale che io ho applicato al primo: ma è bene di risolverlo con considerazioni speciali.

4. Scegliamo la retta luogo dei punti fissi come asse delle x, chiamando con r la distanza del punto mobile P dall'asse fisso, e con ϑ l'angolo che il raggio r forma con un piano fisso passante per l'asse stesso. Riferendoci, per ora, alle coordinate cilindriche $x\, r\, \vartheta$, avremo gl'integrali primi:

$$r^2 \frac{d\vartheta}{dt} = c \tag{1}$$

$$\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dr}{dt}\right)^2\right\} - f\sum_{i=1}^{i=n}\frac{m_i}{\varrho_i} = h. \tag{2}$$

Nelle (1) e (2), c indica la costante delle aree (che supponiamo sempre *diversa da zero*), h quella delle forze vive, f il coefficiente attrattivo, m_i la massa di una qualsiasi degli n punti fissi, ed infine ϱ_i la distanza di P da m_i. La massa μ del punto mobile P non entra nelle nostre considerazioni, comparendo a fattore nei due membri delle equazioni del moto.

(1) *Un théorème général sur le problème des n corps.* Note de M.r G. Armellini, Comptes-Rendus de l'Académie des sciences, séance du 9 mars 1914.

Scegliamo ora le tre unità di lunghezza, di tempo, e di massa, in modo che si abbia:

$$(3) \qquad c = 1 \; ; \; \sum_{i=1}^{i=n} m_i = 1 \; ; \; 2f + \sqrt{2|h|} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} ,$$

la qual cosa è sempre possibile, come potremmo facilmente dimostrare. Ciò posto, poichè tutte le masse m_i sono positive, e poichè si ha sempre $\varrho_i \geqq r$, avremo, dalle (1) e (2), l'ineguaglianza:

$$(4) \qquad h \geqq \frac{1}{2r^2} - \frac{f}{r} .$$

Studiamo la curva $y = \frac{1}{2r^2} - \frac{f}{r}$. Per $r = 0$, si ha $y = \infty$; crescendo r la y diminuisce; per $r = \frac{1}{2f}$ si ha $y = 0$; per $r = \frac{1}{f}$ la y assume il valore minimo, $y = -\frac{f^2}{2}$. Continuando r a crescere oltre $\frac{1}{f}$, la y aumenta di nuovo, finchè, per $r = \infty$, si ha $y = 0$. Qualunque siano quindi le condizioni iniziali del moto, se c non è nulla, e se si scelgono le unità di misura in modo da soddisfare alle (3), si ha sempre $h \geqq -\frac{f^2}{2}$.

5. Supponiamo ora assegnato il valore della costante h, e vediamo dentro quali limiti possa variare la r. Dalla (4) deduciamo:

$$(5) \qquad 2hr^2 + 2fr - 1 \geqq 0 ;$$

ineguaglianza che studieremo analizzando separatamente i casi di h positivo, nullo o negativo.

I caso: $h > 0$. Il primo membro ammette due radici reali: una, r_1, negativa,

$$r_1 = \frac{-f - 1\sqrt{f^2 + 2h}}{2h} ;$$

l'altra, r_2, positiva,

$$r_2 = \frac{-f + 1\sqrt{f^2 + 2h}}{2h} > \frac{1}{2f} .$$

Il primo membro della (5) si conserva positivo se si ha $r < r_1$, oppure $r > r_2$; scartando quindi i valori negativi del raggio vettore, perchè privi di significato meccanico, vediamo che in questo caso il punto mobile P *può allontanarsi indefinitamente dalla retta luogo dei centri fissi; ma la sua distanza da essa resta sempre maggiore di un limite finito e diverso da zero.*

II caso: $h = 0$. La (5) ci dice che *la distanza di* P *dall'asse fisso può crescere all'infinito, ma deve restare sempre maggiore di* $\frac{1}{2f}$.

III caso: $h < 0$. In questo caso le due radici r_1 e r_2 sono reali $\left(\text{dovendo essere necessariamente, come è stato dimostrato, } h \geqq -\frac{f^2}{2}\right)$, e positive, e si ha $r_1 > r_2$. L'ineguaglianza è soddisfatta per $r_1 \geqq r \geqq r_2$. In questo caso, quindi, *la distanza del punto mobile dall'asse fisso resta sempre compresa tra due limiti finiti e diversi da zero.*

Indicando, al solito, con $|h$ il valore assoluto di h, sarà facile il dedurre, da questa analisi, che si ha sempre:

$$r \geqq \frac{1}{2f + \sqrt{2|h|}} = \sqrt{2\pi}\,.$$

L'equazione delle forze vive, chiamando con v la velocità assoluta di P, ci dà allora:

$$v^2 = 2h + 2f \sum_{i=1}^{i=n} \frac{m_i}{\varrho_i} \leqq 2h + 2\frac{f}{r} \leqq \left\{2f + \sqrt{2|h|}\right\}^2 = \frac{1}{2\pi}\,.$$

6. Consideriamo ora le equazioni del moto di P in coordinate cartesiane:

$$(9)\qquad \begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = x' & \dfrac{dx'}{dt} = \varphi = -f \displaystyle\sum_{i=1}^{i=n} \frac{m_i(x - a_i)}{\varrho_i^3} \\ \dfrac{dy}{dt} = y' & \dfrac{dy'}{dt} = \chi = -f \displaystyle\sum_{i=1}^{i=n} \frac{m_i\, y}{\varrho_i^3} \\ \dfrac{dz}{dt} = z' & \dfrac{dz'}{dt} = \psi = -f \displaystyle\sum_{i=1}^{i=n} \frac{m_i\, z}{\varrho_i^3}\,, \end{cases}$$

dove con a_i abbiamo indicato l'ascissa di m_i; e studiamole applicando noti teoremi.

Facciamo crescere o decrescere t partendo dal valore iniziale t_0 e restando sempre sull'asse reale, fino ad un valore *reale* qualsiasi $\bar{t}$; siano $\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z}\ \bar{x}'\ \bar{y}'\ \bar{z}'\ \bar{\varrho}_i$ i corrispondenti valori delle variabili, anche essi certamente *reali*. Avremo, per quanto è stato detto,

$$(10)\qquad \bar{\varrho}_i^2 = (\bar{x} - a_i)^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2 \geqq \left\{\frac{1}{2f + \sqrt{2|h|}}\right\}^2 = 2\pi\,,$$

$$(11)\qquad \bar{x}'^2 + \bar{y}'^2 + \bar{z}'^2 \leqq \left\{2f + \sqrt{2|h|}\right\}^2 = \frac{1}{2\pi}\,.$$

Indichiamo, con $x\,y\,z$, dei valori qualsiasi, in generale, *complessi*, delle tre variabili. È facile il vedere, tenendo conto della (10), che le funzioni φ, χ, ψ sono svolgibili in serie di potenze delle quantità:

$$x-\overline{x}=\xi \quad , \quad y-\overline{y}=\eta \quad , \quad z-\overline{z}=\zeta\,;$$

purchè $\xi\,\eta\,\zeta$ siano, in valore assoluto, sufficientemente piccole.

Facciamo, per esempio,

$$|\xi| \leqq \frac{1}{8\left\{2f+\sqrt{2|h|}\right\}} = \sqrt{\frac{\pi}{32}}\,, \tag{12}$$

e analogamente per $|\eta|$ e $|\zeta|$, scegliendo il coefficiente 8 al denominatore per semplificare i calcoli.

Avremo, finchè $\xi\,,\eta\,,\zeta$ variano dentro questi campi,

$$|x-a_i| \leqq |\overline{x}-a_i|+|\xi| \leqq \overline{\varrho}_i+|\xi| \leqq \overline{\varrho}_i+\frac{1}{8\left\{2f+\sqrt{2|h|}\right\}}$$

$$|\varrho_i| > \overline{\varrho}_i-\frac{3}{8\left\{2f+\sqrt{2|h|}\right\}}\,;$$

e quindi:

$$\varphi \leq \left| f\left\{\frac{\overline{\varrho}_i+\dfrac{1}{8\left\{2f+\sqrt{2|h|}\right\}}}{\overline{\varrho}_i-\dfrac{3}{8\left\{2f+\sqrt{2\,h_i}\right\}}}\right\}\right| < 2f \leqq 2f+\sqrt{2|h|} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,. \tag{13}$$

Simili ineguaglianze troveremo per $|\chi|$ e $|\psi|$.

Analogamente, se con $x'\,y'\,z'$ indichiamo dei valori in generale *complessi* delle tre derivate, e poniamo

$$x'=\overline{x}'+\xi' \quad , \quad y'=\overline{y}'+\eta' \quad , \quad z'=\overline{z}'+\zeta'\,, \tag{14}$$

e facciamo variare $\xi'\,,\eta'\,,\zeta'$ in modo che i loro valori risultino in modulo inferiori o, al più, eguali a $\dfrac{\pi\left(2f+\sqrt{2|h|}\right)}{4-\pi} = \dfrac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}(4-\pi)}$, avremo, in virtù della (11),

$$|x' \leq |\overline{x}'|+|\xi'| \leq \frac{4}{\sqrt{2\pi}\left\{4-\pi\right\}}\,;$$

e similmente per $|y'|$ e $|z'|$.

7. Riassumendo: se facciamo variare le quantità $x\,y\,z\;x'\,y'\,z'$ nell'intorno di $\overline{x}\,\overline{y}\,\overline{z}\;\overline{x}'\,\overline{y}'\,\overline{z}'$, in modo che i moduli

$$|x-\overline{x}| \quad |y-\overline{y}| \quad |z-\overline{z}| \quad |x'-\overline{x}'| \quad |y'-\overline{y}'| \quad |z-\overline{z}'|$$

si conservino sempre inferiori od uguali, i primi tre a $\sqrt{\frac{\pi}{32}}$, e gli altri a $\frac{\pi}{\sqrt{2}\,|4-\pi|}$; i secondi membri delle equazioni (9) saranno sviluppabili secondo le potenze ascendenti dei moduli stessi, e rimarranno sempre inferiori, o, al più, eguali, gli uni a $\frac{4}{\sqrt{2\pi}\,|4-\pi|}$, e gli altri a $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

Ora, dato un sistema di equazioni differenziali

$$\frac{dy_i}{dx} = Y_i(y_1, y_2, \dots, y_n),$$

indicando con $y_{10}, y_{20}, \dots, y_{n0}$ i valori corrispondenti ad $x = x_0$, se i secondi membri sono sviluppabili in serie di potenze convergenti per $|y_i - y_{i0}| \leqq \lambda_i$, e se dentro questi limiti si ha sempre $|Y_i| \leqq L_i$; allora gl'integrali y_i sono sviluppabili secondo le potenze di $x - x_0$, e gli sviluppi convergono certamente se $|x - x_0|$ è inferiore, o, al più, eguale, al minore dei rapporti:

$$\frac{\lambda_1}{L_1}; \frac{\lambda_2}{L_2}; \frac{\lambda_3}{L_3}; \dots; \frac{\lambda_n}{L_n}.$$

Applicando questo teorema al sistema (9), abbiamo, per esso,

$$(14)\quad \begin{cases} \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \dfrac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}\,|4-\pi|} \quad ; \quad L_1 = L_2 = L_3 = \dfrac{4}{\sqrt{2\pi}\,|4-\pi|}; \\ \lambda_4 = \lambda_5 = \lambda_6 = \sqrt{\dfrac{\pi}{32}} \quad ; \quad L_4 = L_5 = L_6 = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}. \end{cases}$$

Nel nostro caso i sei rapporti risultano tutti eguali fra loro, avendosi:

$$(15)\quad \frac{\sqrt{\frac{\pi}{32}}}{\sqrt{\frac{1}{2\pi}}} = \frac{\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}\,(4-\pi)}}{\frac{4}{\sqrt{2\pi}\,(4-\pi)}} = \frac{\pi}{4}.$$

Possiamo quindi concludere che gl'integrali x, y, z, x', y', z', sono sviluppabili in serie di potenze della quantità $t - \bar{t}$, convergenti per $|t - \bar{t}_0| \leqq \frac{\pi}{4}$. E, poichè $\bar{t}$ è un valore reale qualsiasi di t, ne segue che, se noi costruiamo una striscia di spessore $\frac{\pi}{2}$, limitata da due rette parallele all'asse reale e distanti da esso, da una parte e dall'altra, di $\frac{\pi}{4}$, questa

striscia è tutta interna alle stelle relative alle variabili $x\,y\,z\,x'\,y'\,z'$. Abbiamo allora, con una trasformazione conforme,

$$(16)\qquad \begin{cases} x = A_0 + A_1\left\{\dfrac{e^{2t}-1}{e^{2t}+1}\right\} + A_2\left\{\dfrac{e^{2t}-1}{e^{2t}+1}\right\}^2 + \cdots \\ y = B_0 + B_1\left\{\dfrac{e^{2t}-1}{e^{2t}+1}\right\} + B_2\left\{\dfrac{e^{2t}-1}{e^{2t}+1}\right\}^2 + \cdots \\ \text{ecc. ecc.} \end{cases}$$

Le costanti A_i B_i ecc. sono facilmente determinabili, date le condizioni iniziali del moto; le (16), uniformemente convergenti per t reale qualsiasi, rappresentano l'integrale generale del sistema (9).

8. Riassumendo: *consideriamo un punto mobile* P *sottoposto all'attrazione di più centri fissi* $m_1\, m_2 \ldots m_n$ *posti in linea retta, e supponiamo che il momento della quantità di moto di* P *rispetto all'asse stesso non sia nullo. Allora, scegliendo le tre unità di misura secondo la* (3). *e costruendo una striscia di spessore* $\frac{\pi}{2}$ *limitata da due rette parallele e simmetriche rispetto all'asse reale dei tempi, essa risulta tutta interna alle stelle di Mittag-Leffler relative alle coordinate* $x\,y\,z$ *e alle velocità* $x'\,y'\,z'$.

In conseguenza sappiamo trovare delle serie procedenti secondo le potenze di $\dfrac{e^{2t}-1}{e^{2t}+1}$ *le quali convergono uniformemente, per valori reali del tempo, da* $t=-\infty$ *a* $t=\infty$, *e ci rappresentano l'integrale generale delle equazioni del moto.*

Meccanica. — *Potenziali newtoniani dell'elasticità.* Nota I di Pietro Burgatti, presentata dal Corrisp. R. Marcolongo.

1. Gli ordinarî potenziali newtoniani di spazio, di semplice strato e di doppio strato, tanto importanti nella fisica-matematica, si presentarono anche ai primi matematici che tentarono lo studio dell'equazioni per l'equilibrio dei corpi elastici; e le loro proprietà ispirarono poi i matematici del nostro tempo nella ricerca dei metodi generali d'integrazione, o nella risoluzione di problemi particolari. La loro importanza in questa teoria non è occasionale; ma è dovuta alla speciale forma dell'equazioni per l'equilibrio. Tuttavia i legami, direi così, fra queste equazioni e i detti potenziali, non sono così semplici e diretti come quelli che li collegano coll'equazione di Laplace. Onde viene l'idea che esistano altre funzioni, dotate di proprietà analoghe ai detti potenziali, ma più direttamente collegate con l'equazioni del-

l'equilibrio elastico, e costituenti effettivamente per queste equazioni l'elemento analitico fondamentale. Orbene, coteste funzioni esistono, e son quelle appunto che io distinguo col nome di *potenziali newtoniani dell'elasticità*.

In questa prima Nota mi propongo di definirli e di accennare brevemente le loro proprietà.

Consideriamo l'equazione indefinita per l'equilibrio elastico dei corpi isotropi non soggetti a forze di massa nella forma [1]

$$\mathbf{Es} = (\Omega^2 - \omega^2)\,\mathrm{grad\,div}\,\mathbf{s} + \omega^2\Delta'\mathbf{s} = 0\,, \tag{1}$$

ove $\mathbf{s}$ è lo spostamento, E è un simbolo rappresentante l'operazione

$$(\Omega^2 - \omega^2)\,\mathrm{grad\,div} + \omega^2\Delta'\,.$$

Siano P e O due punti; $r = \mathrm{mod}\,(\mathrm{P} - \mathrm{O})$, e $\mathbf{a}$ un vettore costante.

Si verifica immediatamente che

$$\mathbf{s} = \gamma\mathbf{a} = \left(\frac{2\Omega^2}{r} - (\Omega^2 - \omega^2)\frac{d\,\mathrm{grad}\,r}{d\mathrm{P}}\right)\mathbf{a} \tag{2}$$

soddisfa la (1). La γ è una omografia vettoriale, e precisamente una dilatazione. Questo $\gamma\mathbf{a}$ si chiamerà il *potenziale newtoniano elementare della elasticità* prodotto da un vettore $\mathbf{a} = \mathrm{M} - \mathrm{O}$ sul punto P di massa unitaria. E un vettore finito e continuo per qualunque P dello spazio (tenuto fisso O); eccettuato per O, ove diventa di grandezza infinita come $\frac{1}{r}$.

Si osservi che grad r è uguale a $\frac{\mathrm{P} - \mathrm{O}}{r}$, e perciò è un vettore unitario che definisce la direzione di $\mathrm{P} - \mathrm{O}$.

Si ha

$$\gamma\mathbf{a} = \frac{2\Omega^2}{r}\mathbf{a} - (\Omega^2 - \omega^2)\frac{d\left(\frac{\mathrm{P} - \mathrm{O}}{r}\right)}{d\mathrm{P}}\mathbf{a} = \tag{3}$$

$$= \frac{\Omega^2 + \omega^2}{r}\mathbf{a} - (\Omega^2 - \omega^2)\frac{a\cos\alpha}{r}\,\mathrm{grad}\,r\,.$$

ove $\alpha = \mathrm{ang}\,(\mathrm{P} - \mathrm{O}\,.\,\mathbf{a})$. Questa equazione prova che $\gamma\mathbf{a}$ è complanare con $\mathbf{a}$ e $\mathrm{P} - \mathrm{O}$, e risulta

$$\mathrm{mod}\,\gamma\mathbf{a} = \frac{a}{r}\sqrt{4\,\omega^4\cos^2\alpha + (\Omega^2 + \omega^2)^2\,\mathrm{sen}^2\alpha}\,.$$

Si vede ancora che $\mathrm{P} - \mathrm{O}$ è una direzione unita di γ; le altre, infinite, sono nel piano per O perpendicolare a $\mathrm{P} - \mathrm{O}$. Perciò la γ si potrebbe chiamare una dilatazione *simmetrica* rispetto all'asse OP.

[1] Per i simboli e le formule dell'analisi vettoriale vedi l'*Analyse vectorielle générale*, di Burali Forti e Marcolongo, tom. I. Per la teoria dell'elasticità, vedi il tom. II.

2. Sia ora $\mathbf{u}$ un vettore funzione dei punti O d'uno spazio S racchiuso dalla superficie σ; monodromo finito e continuo in tutto S.

Allora

$$\mathbf{w} = \int_S \gamma \mathbf{u}\, dS, \tag{4}$$

ove γ è la dilatazione precedentemente definita, sarà chiamato il *potenziale newtoniano di spazio dell'elasticità*. È un vettore funzione del punto P, finito e continuo in tutto lo spazio esterno ad S, e all'∞ tende a zero come $\frac{1}{r}$. Anche quando P è interno a σ, ha un significato ed è finito e continuo; come risulta dall'espressione (3) di $\gamma\mathbf{u}$.

Calcoliamo la *divergenza di* $\mathbf{w}$. Si ha, tenendo presente che $\mathbf{u}$ non dipende da P,

$$\operatorname{div}\mathbf{w} = \int_S \operatorname{div}\gamma\mathbf{u}\, dS = \int_S \operatorname{grad}\gamma \times \mathbf{u}\, dS.$$

Ma

$$\operatorname{grad}\gamma = 2\Omega^2 \operatorname{grad}\frac{1}{r} - (\Omega^2 - \omega^2)\operatorname{grad}\left(\frac{d\operatorname{grad} r}{d\mathrm{P}}\right)$$

$$= 2\Omega^2 \operatorname{grad}\frac{1}{r} - (\Omega^2 - \omega^2)\operatorname{grad}(\Delta r);$$

e notando che $\Delta r = \frac{2}{r}$, si trova subito

$$\operatorname{div}\mathbf{w} = 2\omega^2 \int_S \operatorname{grad}\frac{1}{r} \times \mathbf{u}\, dS = -2\omega^2 \int_S \frac{\operatorname{grad} r \times \mathbf{u}}{r^2}\, dS.$$

Con la forma polare di dS si vede immediatamente che quell'integrale è finito e continuo in tutto lo spazio esterno e interno. All'infinito si annulla come $\frac{1}{r^2}$.

Inoltre, distinguendo gli operatori con l'indice o quando si riferiscono al punto O, e notando che $\operatorname{grad} r = -\operatorname{grad}_0 r$, risulta

$$\operatorname{div}\mathbf{w} = -2\omega^2 \int_S \operatorname{grad}_0 \frac{1}{r} \times \mathbf{u}\, dS = -2\omega^2 \int_S \left(\operatorname{div}_0 \frac{\mathbf{u}}{r} - \frac{1}{r}\operatorname{div}_0 \mathbf{u}\right) dS;$$

e, pel teorema della divergenza,

$$\operatorname{div}\mathbf{w} = 2\omega^2 \int_\sigma \frac{\mathbf{u} \times \mathbf{n}}{r}\, d\sigma + 2\omega^2 \int_S \frac{\operatorname{div}_0 \mathbf{u}}{r}\, dS,$$

essendo $\mathbf{n}$ un vettore unitario parallelo alla normale interna a σ; la quale dimostra che $\operatorname{div}\mathbf{w}$ è la somma di due potenziali ordinarii di spazio e di semplice strato. Riferendoci alle proprietà di questi potenziali, si deduce

subito che grad div $\mathbf{w}$ è discontinuo attraverso σ, e che la discontinuità è rappresentata da $8\pi w^2(\mathbf{u}\times\mathbf{n})\mathbf{u}$.

Calcoliamo ora la rotazione di w.

Si ha

$$\operatorname{rot}\mathbf{w} = \int_S \operatorname{rot}\gamma\mathbf{u}\,dS = \int_S \operatorname{Rot}\gamma\,.\,\mathbf{u}\,dS\,.$$

Ma

$$\operatorname{Rot}\gamma = 2\Omega^2\operatorname{Rot}\frac{1}{r} - (\Omega^2-\omega^2)\operatorname{Rot}\frac{d\operatorname{grad}r}{dP} = 2\Omega^2\operatorname{grad}\frac{1}{r}\wedge;$$

quindi

$$\operatorname{rot}\mathbf{w} = 2\Omega^2\int_S \operatorname{grad}\frac{1}{r}\wedge\mathbf{u}\,dS = -2\Omega^2\int_S\frac{\operatorname{grad}r\wedge\mathbf{u}}{r^2}\,dS\,.$$

Inoltre

$$\operatorname{rot}\mathbf{w} = -2\Omega^2\int_S \operatorname{grad}_0\frac{1}{r}\wedge\mathbf{u}\,dS = -2\Omega^2\int_S\left(\operatorname{rot}_0\frac{\mathbf{u}}{r}-\frac{1}{r}\operatorname{rot}_0\mathbf{u}\right)dS$$

$$= 2\Omega^2\int_\sigma\frac{\mathbf{u}\times\mathbf{n}}{r}\,d\sigma + 2\Omega^2\int_S\frac{\operatorname{rot}_0\mathbf{u}}{r}\,dS\,;$$

che sono due potenziali vettori ordinarii di spazio e di semplice strato. E però, riferendoci alle loro proprietà, deduciamo che rot $\mathbf{w}$ è finito e continuo ovunque, e che invece rot rot $\mathbf{w}$ prova attraverso σ la discontinuità $2\Omega^2[4\pi\mathbf{u} - 4\pi(\mathbf{u}\times\mathbf{n})\mathbf{n}]$.

Da tutto ciò risulta che

$$E\mathbf{w} = \Omega^2\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathbf{w} - \omega^2\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{w}$$

prova, attraverso σ, la discontinuità $-8w^2\Omega^2\pi\mathbf{u}$.

Si verifica poi, subito, che all'esterno di S è

$$E\mathbf{w} = 0\,;$$

e allora dalle cose precedenti si deduce che nei punti di S è

$$(1') \qquad E\mathbf{w} = -8\omega^2\Omega^2\pi\mathbf{u}\,;$$

teorema analogo a quello di Poisson. In conclusione: *il potenziale newtoniano di spazio dell'elasticità è finito e continuo ovunque insieme con la divergenza e con la rotazione; all'esterno di* σ *soddisfa l'equazione* (1); *all'interno la* (1').

3. Sia ora $\mathbf{u}$ funzione dei soli punti O di σ; e poniamo

$$(5) \qquad \mathbf{v} = \int_\sigma \gamma\mathbf{u}\,d\sigma\,,$$

ove γ è sempre la dilatazione definita di sopra. Anche questo $\mathbf{v}$ è un vettore funzione del punto P, finito e continuo ovunque. Sarà chiamato il *potenziale newtoniano di semplice strato dell'elasticità.*

Risulta, come sopra,

$$\operatorname{div}\mathbf{v} = 2\omega^2 \int_\sigma \operatorname{grad}\frac{1}{r} \times \mathbf{u}\, d\sigma .$$

Posto

$$\mathbf{v}' = \int_\sigma \frac{\mathbf{u}}{r}\, d\sigma ,$$

che è un ordinario potenziale-vettore di semplice strato, si ha

$$\operatorname{div}\mathbf{v}' = \int_\sigma \operatorname{grad}\frac{1}{r} \times \mathbf{u}\, d\sigma ;$$

e quindi

$$\operatorname{div}\mathbf{v} = 2\omega^2 \operatorname{div}\mathbf{v}' .$$

Siccome, per cose note, $\operatorname{div}\mathbf{v}'$ prova, attraverso σ, la discontinuità $4\pi(\mathbf{u} \times \mathbf{n})$, così anche $\operatorname{div}\mathbf{v}$ prova la discontinuità $8\pi\omega^2(\mathbf{u} \times \mathbf{n})$.

Analogamente, risulta, come sopra,

$$\operatorname{rot}\mathbf{v} = 2\Omega^2 \int_\sigma \operatorname{grad}\frac{1}{r} \wedge \mathbf{u}\, d\sigma ;$$

e, per $\mathbf{v}'$, si ha

$$\operatorname{rot}\mathbf{v}' = \int_\sigma \operatorname{grad}\frac{1}{r} \wedge \mathbf{u}\, d\sigma :$$

dunque

$$\operatorname{rot}\mathbf{v} = 2\mathbf{w}^2 \operatorname{rot}\mathbf{v}' ,$$

Attraverso σ, essendo $4\pi(\mathbf{u} \wedge \mathbf{n})$ la discontinuità di $\operatorname{rot}\mathbf{v}'$, $8\pi\Omega^2(\mathbf{u} \wedge \mathbf{n})$ sarà quella di $\operatorname{rot}\mathbf{v}$.

Poichè

$$\mathrm{E}\mathbf{v} = 2\omega^2\,\Omega^2\,\Delta'\mathbf{v}' ;$$

e, per cose note, $\Delta'\mathbf{v}'$ è nullo ovunque, risulta, in ogni punto dello spazio,

$$\mathrm{E}\mathbf{v} = 0 :$$

Si conclude: *il potenziale newtoniano di semplice strato dell'elasticità è finito e continuo ovunque, e ovunque soddisfa all'equazione* (1); *la divergenza e la rotazione son discontinue attraverso* σ.

4. Consideriamo ancora il potenziale precedente

$$\mathbf{v} = \int_\sigma \gamma\mathbf{u}\, d\sigma ;$$

e diamo ad ogni punto O di σ uno spostamento infinititesimo ε lungo la normale a σ. Otterremo una superficie σ_1 parallela a σ, il cui potenziale sarà

$$\mathbf{v}_1 = \int_{\gamma_1} \gamma_1 \mathbf{u}\, d\sigma .$$

Risulta evidentemente

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v} = \int_\sigma d\gamma \mathbf{u} \,.\, d\sigma = \int_\sigma \frac{d\gamma \mathbf{u}}{d\mathrm{O}}\, d\mathrm{O}\ \ d\sigma .$$

Ma essendo $d\mathrm{O} = \varepsilon \mathbf{n}$, si ha ancora

$$(0) \qquad \mathbf{v}_1 - \mathbf{v} = \int_\sigma \varepsilon \frac{d\gamma \mathbf{u}}{d\mathrm{O}} \mathbf{n}\, d\sigma = \int_\sigma \left(\frac{d\gamma}{d\mathrm{O}} \mathbf{n}\right) \varepsilon \mathbf{u}\, d\sigma ,$$

perchè, rispetto a cotesta differenziazione, l'$\mathbf{u}$ è costante. Possiamo pensare $\mathbf{u}$ grandissimo, per modo che $\varepsilon \mathbf{u}$ risulti finito; e poi scrivere semplicemente $\mathbf{u}$ al posto di $\varepsilon \mathbf{u}$.

Orbene

$$(5) \qquad \mathbf{v}_1 = \int_\sigma \left(\frac{d\gamma}{d\mathrm{O}} \mathbf{n}\right) \mathbf{u}\, d\sigma$$

sarà chiamato il *potenziale newtoniano di doppio strato dell'elasticità*; perchè è il potenziale dell'elasticità relativo a due fogli σ sovrapposti, nei cui punti corrispondenti sono applicati due vettori $\mathbf{u}$ eguali ed opposti; come risulta dalla (0).

Dalla definizione stessa risulta che questo $\mathbf{v}_1$ soddisfa l'equazione (1). Esso è discontinuo attraverso σ; ma lo studio preciso della discontinuità richiede calcoli assai lunghi, che qui omettiamo.

In un'altra Nota mostrerò che questi potenziali sono gli elementi analitici fondamentali della teoria generale dell'elasticità.

Meccanica. — *Sopra una espressiva interpretazione cinematica del principio di relatività*. Nota della sign.na Clarice Munari, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

La traduzione matematica del principio di relatività si esplica nella determinazione di un gruppo di trasformazioni puntuali T, fra due quaterne (x, y, z, t) (x', y', z', t') (interpretabili come luogo e tempo d'un fatto determinato rispetto a due riferimenti diversi) dotate di particolari proprietà.

Le proprietà, in base a cui si caratterizzano le T sono state, per la prima volta, discusse da Einstein, il quale, nella celebre Memoria *Zur Elektrodynamik bewegter Körper* (Annalen der Physik, 1905), le illustrò dal punto di vista fisico, includendovi in particolare (come fosse necessaria conseguenza dell'omogeneità dello spazio fisico) la condizione di linearità.

Dal punto di vista geometrico, la teoria dell'Einstein fu illustrata da Minkowski (1), con un criterio, si potrebbe dire, fusionista di spazio e di tempo.

Anche il Minkowski ammette però *a priori* la linearità della trasformazione.

Una formulazione fisica e matematica assai soddisfacente si trova nella Memoria di Brill (2).

Egli, partendo dalle medesime premesse di Einstein, si propone di trovare le formule di trasformazione, che ammettono come invarianti tutti i possibili sistemi di onde sferiche (propagantisi con velocità costante c), qualunque sia il centro $(x_0\, y_0\, z_0)$ e l'istante iniziale t_0 della perturbazione.

Ciò è quanto dire che l'equazione

$$(1) \qquad (x-x_0)^2+(y-y_0)^2+(z-z_0)^2-c^2(t-t_0)^2=0$$

deve costituire un invariante bipuntuale.

Però anche il Brill, nel procedere alla effettiva ricerca delle T, ne ammette ulteriormente la linearità (3).

In realtà, questa ipotesi complementare è superflua; ciò risulta dall'osservare che l'invarianza della (1) implica in particolare l'invarianza della

$$(2) \qquad dx^2+dy^2+dz^2-c^2\,dt^2=0$$

quando si suppongano le due quaterne infinitamente vicine.

Ora, se la (2) si conserva, basta interpretare le $x\,,\,y\,,\,z\,,\,ict=x_4$ come coordinate di uno spazio S_4 euclideo, ed imporre inoltre alle T, che *in tutto il campo reale*, a valori finiti di $x\,,\,y\,,\,z\,,\,t$, facciano corrispondere valori pure finiti di $x'\,,\,y'\,,\,z'\,,\,t'$; per poter facilmente dimostrare, in base alla teoria dei gruppi conformi, che le formule in questione sono lineari.

Di ciò dovrò io pure occuparmi nella presente Nota, la quale (seguendo l'indirizzo delle lezioni tenute lo scorso anno dal prof. Levi-Civita all'Uni-

(1) Minkowski, *Spazio e tempo*. Nuovo Cimento, ser. 5ª, vol. XVIII, 1909. Oppure: Castelnuovo, *Il principio di relatività e i fenomeni ottici*. Scientia, vol. IX, anno V (1911).

(2) Brill, *Das Relativitätsprinzip*. Jahresbericht der deutschen Matematiker. Vereingung, 1912.

(3) A questo proposito rileverò che il sig. Kraft ha assegnato in una recente Memoria (*Ueber die Eingenschaften Linearer Raum-Zeit-Transformationen*, Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, décembre 1912) tutte le trasformazioni fra due quaterne $(x\,,\,y\,,\,z\,,\,t)$ e $(x'\,,\,y'\,,\,z'\,,\,t')$ che, verificando parte dei postulati di Einstein, conservano *ogni* movimento uniforme (qualunque sia la velocità).

Ciò implica la linearità, come rileva il sig. Kraft.

La sua ricerca è però discretamente laboriosa, per deduzioni concettuali e sviluppi di calcolo, e fa direttamente intervenire, accanto alla condizione cinematica suaccennata (già per sè esuberante in quanto contempla tutte le velocità), la geometria relativistica, prescindendo solo dal postulato della costanza della velocità della luce.

versità di Padova) mira a sostituire alle intuizioni ed ipotesi più complesse da cui si fa discendere la forma analitica delle T, quest'unica condizione cinematica che: *un moto rettilineo uniforme con velocità c, si muti per effetto di* T *in un moto pure rettilineo uniforme con velocità c.*

Una tale condizione, oltre all'evidente vantaggio d'avere una forma semplice ed espressiva, costituisce ovviamente la vera traduzione schematica del postulato fisico della costanza della velocità della luce, in quanto, nell'ambito cinematico, i fenomeni luminosi altro non sono, se non casi particolari di movimenti i quali seguono con velocità c, e riescono (con speciali dispositivi) suscettibili di delicato apprezzamento sperimentale.

1. Problema. — *Determinare l'espressione più generale di una trasformazione puntuale fra due quaterne* (x, y, z, t), (x', y', z', t'), *per effetto della quale si conservano i movimenti uniformi dotati di una assegnata velocità* c; *ed in tutto il campo reale, a valori finiti di* x, y, z, t *corrispondano valori finiti di* x', y', z', t'.

Ove giovi per abbreviare la scrittura, indichiamo le x, y, z con x_1, x_2, x_3 e analogamente le x', y', z' con x'_1, x'_2, x'_3.

Le cercate formule di trasformazione siano:

$$(1) \qquad \begin{cases} x'_r = f_r(x_1, x_2, x_3, t) & (r = 1, 2, 3), \\ t' = \mathrm{F}(x_1, x_2, x_3, t) \end{cases}$$

colle conseguenti relazioni fra i differenziali delle due quaterne:

$$(2) \qquad \begin{cases} dx'_r = \dfrac{\partial f_r}{\partial t}\, dt + \sum_1^3{}_s \dfrac{\partial f_r}{\partial x_s}\, dx_s, \\ dt' = \dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial t}\, dt + \sum_1^3{}_s \dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial x_s}\, dx_s. \end{cases}$$

Mediante le (1), ad ogni moto $\mathfrak{M}$ definito dalle equazioni

$$x_s = \varphi_s(t) \qquad (s = 1, 2, 3)$$

fa riscontro una curva dello spazio x', y', z', t' (risultando x', y', z', t' espressi in funzione del parametro t). Questa curva sarà essa pure interpretabile come un movimento $\mathfrak{M}'$, a patto che dall'ultima delle (1) [in cui si ponga $x_s = \varphi_s(t)$]

$$t' = \mathrm{F}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, t)$$

si possa ricavare t in termini di t'. Di ciò si è assicurati se

$$\frac{d\mathrm{F}}{dt} = \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial t} + \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial x}\dot{x} + \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial y}\dot{y} + \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial z}\dot{z}$$

riesce diverso da zero per il movimento $\mathfrak{M}$.

2. Per ipotesi, ogni qualvolta $\mathfrak{M}$ è rettilineo uniforme ed ha la velocità c, lo stesso deve accadere per $\mathfrak{M}'$. Ciò si può anche esprimere dicendo che, dall'essere per un *generico moto rettilineo uniforme*

$$dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2\,dt^2 = 0 \tag{3}$$

segue che si ha, nel sistema trasformato, un moto *pure rettilineo uniforme*, per cui

$$dx'^2 + dy'^2 + dz'^2 - c^2\,dt'^2 = 0\,. \tag{3'}$$

Dico che posso risguardare, nel discutere le conseguenze dell'ipotesi [che (3') scende da (3) in virtù delle formule di trasformazione (1), (2)], $x, y, z, t, dx, dy, dz, dt$, come quantità legate dalla sola (3), ossia che posso attribuire a 7 di queste quantità, valori numerici arbitrarî, purchè l'8° si intenda ricavato dalla (3) stessa.

Ciò risulta ovviamente dal riflettere che, scelti a piacimento 8 valori numerici sotto la indicata restrizione, e quindi del tipo

$$x_0, y_0, z_0, t_0, dx_0 = c\alpha\,dt_0, dy_0 = c\beta\,dt_0, dz_0 = c\gamma\,dt_0$$

(con α, β, γ coseni di direzione) esiste effettivamente un moto rettilineo uniforme, per cui nell'istante t_0 il mobile occupa la posizione x_0, y_0, z_0, ed è animato da velocità c nella direzione α, β, γ.

3. Ora, sfruttando le (2), si ha:

$dx'^2 + dy'^2 + dz'^2 - c^2\,dt'^2 =$ forma quadratica nei differenziali delle primitive variabili x, y, z, t, a coefficienti che dipendono esclusivamente da x, y, z, t.

Dovendo la (3') essere conseguenza della sola (3), ne consegue la *identità*

$$dx'^2 + dy'^2 + dz'^2 - c\,dt'^2 \equiv \lambda\,(dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2\,dt^2)$$

dove λ è funzione delle sole coordinate.

Pongo

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2\,, \qquad ds'^2 = dx'^2 + dy'^2 + dz'^2\,;$$

con ciò la nostra identità assume l'aspetto

$$ds'^2 - c^2\,dt'^2 \equiv \lambda\,(ds^2 - c^2\,dt^2)\,. \tag{4}$$

Riferiamoci a determinazioni delle $x, y, z, t, dx, dy, dz, dt$, per cui *non* sia $ds^2 - c^2\,dt^2 \equiv 0$, e indichiamo per comodità e uniformità di notazione, i ct con x_4, i ct' con x'_4.

La (4) può allora scriversi

$$\sum_1^4{}_i\, dx_i'^2 \equiv \lambda \sum_1^4{}_i\, dx_i^2\,, \tag{4'}$$

e mette in evidenza che, fra le quaterne x_i , x'_i, interpretate come coordinate di uno spazio S_4 euclideo, passa una trasformazione conforme.

Ora il teorema di Liouville (1) dice che:

Le più generali trasformazioni conformi dello spazio euclideo di $n > 2$ dimensioni in se stesso, si ottengono combinando le inversioni per raggi vettori reciproci, coi movimenti e colle similitudini.

Da questo teorema risulta, che la nostra trasformazione sarà: o *lineare*, ovvero prodotto di trasformazioni lineari con una *inversione per raggi vettori reciproci*.

Alla condizione poi, imposta alle T, di far corrispondere, in tutto il campo reale, a valori finiti di x, y, z, t, valori finiti di x', y', z', t', soltanto le trasformazioni lineari soddisfano; possiamo così concludere, che l'espressione più generale delle formule cercate è

$$x'_i = a_i + \sum_1^4{}_j a_{ij} x_j \qquad (i = 1, 2, 3, 4), \tag{5}$$

le a essendo costanti, e il determinante D dei coefficienti a_{ij} diverso da zero. Essendo λ il moltiplicatore (necessariamente costante) che, a norma della (4'), compete alla (5), pongasi

$$x_i^* = \sum_j \frac{a_{ij}}{\sqrt{\lambda}} x_j , \tag{6}$$

$$x_i'' = \sqrt{\lambda}\, x_i^* , \tag{7}$$

$$x'_i = a_i + x_i'' . \tag{8}$$

La (5) può manifestamente risguardarsi come prodotto delle tre sostituzioni lineari (6), (7), (8).

Dalle due ultime si ha

$$dx'_i = \sqrt{\lambda}\, dx_i^* ,$$

talchè la (4') equivale a

$$\sum_1^4{}_i dx_i^{*2} = \sum_1^4{}_i dx_i^2 . \tag{9}$$

La (9) mostra che la (6) è un moto rigido dello spazio euclideo S_4, più precisamente anzi (siccome l'origine $x_i = 0$ rimane fissa) una rotazione rigida attorno all'origine: quindi (nel campo reale x, y, z, t ; x', y', z', t') una *trasformazione di Lorentz* (2).

(1) Cfr. per es. Bianchi, *Geometria differenziale*, vol. I, § 170.

(2) Cfr. in particolare, Marcolongo, *Sugli integrali delle equazioni dell'elettrodinamica*, in questi Rendiconti, vol. XV (1° semestre 1906).

Le (7) ed (8) interpretate nel campo x, y, z, t corrispondono manifestamente: la prima ad una trasformazione moltiplicativa, che opera egualmente sulle coordinate di spazio e su t, e lascia quindi inalterate le velocità; (quale per es. risulta da cambiamenti delle unità di lunghezza e di tempo vincolati alla condizione di non influire sulla misura delle velocità): la seconda ad un arbitrario spostamento dell'origine del sistema di riferimento, e dell'origine dei tempi.

Come si vede, le T coincidono essenzialmente (a meno cioè di trasformazioni elementari, *a priori* evidenti) colle trasformazioni di Lorentz. Nella loro totalità (in quanto cioè si combinino anche colle sopraddette trasformazioni elementari), esse costituiscono un gruppo lineare ∞^{11}.

4. Prescindendo dalla restrizione, che a valori finiti della quaterna x_i, corrispondano valori pure finiti della quaterna x_i', possiamo facilmente vedere, che non soltanto le ∞^{11} trasformazioni (5), ma anche una generica trasformazione del gruppo conforme (∞^{15}, nel caso nostro di un S_4 euclideo), conserva i moti uniformi con velocità c.

Invero, sia $\mathfrak{M}$ un moto rettilineo uniforme con velocità c; e sia T una trasformazione del gruppo conforme. Se questa si riduce ad un movimento, o ad una similitudine, ricadiamo nell'ambito delle trasformazioni lineari.

Escluso tale caso particolare, si può sempre, come è ben noto, risguardare la T come prodotto di trasformazioni lineari [verificanti tutte la (4') e quindi la voluta condizione cinematica] per una inversione rappresentata sotto la forma tipica

$$x_i' = \frac{x_i}{r^2} \qquad (i = 1, 2, 3, 4), \tag{10}$$

con

$$r^2 = \sum_1^4 x_i^2 .$$

Tutto si riduce quindi a far vedere che tale inversione conserva i moti rettilinei uniformi con velocità c.

Poichè le (10) rimangono invariate, quando si fa subire a *entrambi* i triedri $Oxyz$, $O'x'y'z'$ una *qualsiasi* rotazione, possiamo, senza pregiudizio della generalità, supporre che il triedro $Oxyz$ sia orientato in modo che il piano Oxy contenga la retta sede del movimento $\mathfrak{M}$, e l'asse Ox risulti ad essa parallelo.

Allora le equazioni che definiscono il moto, rispetto al triedro $Oxyz$, sono

$$\begin{cases} x = a + ct, \\ y = b, \end{cases}$$

e passando dalle x_i alle x_i' per mezzo delle (10), abbiamo:

$$(11)\qquad \begin{cases} x' = \dfrac{a + ct}{a^2 + b^2 + 2act}, \\ y' = \dfrac{b}{a^2 + b^2 + 2act}, \\ t' = \dfrac{t}{a^2 + b^2 + 2act}. \end{cases}$$

Dall'eliminazione di t fra le (11) risulta il moto corrispondente, definito dalle equazioni

$$\begin{cases} x' = \dfrac{a}{a^2 + b^2} + \dfrac{b^2 - a^2}{a^2 + b^2} ct', \\ y' = \dfrac{b}{a^2 + b^2} - \dfrac{2ab}{a^2 + b^2} ct'. \end{cases}$$

le quali dicono che $\mathfrak{M}'$ è rettilineo uniforme, e segue ancora con velocità c.

Vediamo dunque che abbiamo bensì un gruppo ∞^{15} di trasformazioni, che conservano i movimenti uniformi con velocità c, ma non è rispettata la condizione qualitativa che rimanga sempre finita la corrispondenza nel campo reale: così per es. le nostre formole (11) ove a e b si facciano entrambi convergere a zero, dànno $x' = \infty$ per un generico valore di t.

Astronomia pratica. — *Sulla correzione di run alle letture dei cerchi graduati fatte col microscopio micrometrico.* Nota di G. Silva, presentata dal Socio Millosevich.

1. In una Nota pubblicata in questi Rendiconti (1) il prof. G. A. Favaro, riassumendo quanto altri autori avevano già esposto sull'argomento indicato dal titolo qui sopra scritto, aggiungeva alcune considerazioni alle quali era stato condotto prendendo in esame la questione. Ricordava egli in particolare che nel determinare la cosidetta *correzione di run* può essere seguìto o il metodo del *run medio*, o quello del *run* da lui chiamato *attuale*, e si soffermava specialmente su questo secondo metodo per svolgere qualche procedimento di calcolo e per concludere con alcuni consigli pratici. Mi parve cosa di qualche interesse approfondire la questione della scelta dell'uno o dell'altro metodo, questione che mi si era già presentata altra volta studiando uno strumento universale, e qui esporrò il risultato al quale giunsi in questa particolare ricerca.

(1) *Sulle correzioni alle letture dei cerchi*, ecc. Rendiconti, vol. XXII, serie 5ª, 2° sem. 1913, pag. 209.

2. Sieno A e A + F i due tratti consecutivi della graduazione, tra i quali cade lo *zero micrometrico* o *linea di fede* del microscopio; con A intenderò anche quel numero di gradi e primi d'arco che corrisponde al tratto precedente, e con F il numero di secondi d'arco compresi fra due tratti successivi della graduazione. Sieno l_1 ed l_2 le letture al microscopio [1], fatte portando il doppio filo mobile a collimare rispettivamente i tratti A e A + F, e si supponga che nel movimento del filo mobile dal tratto A + F allo zero micrometrico, e da questo al tratto A le letture sul tamburo della vite micrometrica vadano crescendo. Sia in fine F′ quel numero di parti, multiplo del numero delle parti contenute in una intera o in una mezza rivoluzione, che *a microscopio esattamente aggiustato* corrisponde a un intervallo di F secondi del cerchio; generalmente F′ è eguale ad F o alla sua metà. In pratica ad un intervallo di F secondi, invece di F′, corrisponderanno $F' + r$ parti ed r sarà il cosidetto *run*.

Supposto che le letture l_1 ed l_2 sieno state fatte su due tratti della graduazione esattamente distanti di F *secondi, con un microscopio perfetto* (anche se non esattamente aggiustato per quanto riguarda la sua distanza dal cerchio), *senza alcun errore personale di collimazione e di lettura*, il valore esatto del *run* relativo alla particolare posizione del microscopio, è $r = l_1 - l_2$, e il valore p di una parte del microscopio, in secondi, sarà:

$$p = \frac{F}{F' + r} = \frac{F}{F'}\left(1 - \frac{r}{F' + r}\right).$$

Nella precedente ipotesi le *esatte* distanze della linea di fede del microscopio dai tratti della graduazione precedente e seguente, espresse in parti, sono l_1 e $F' - l_2$; quindi la lettura del cerchio che deriva dalle due letture l_1, l_2, separatamente o insieme considerate, può scriversi sotto una qualunque delle forme

$$(1) \qquad L = A + \frac{F l_1}{F' + r} = A + \frac{F}{F'}\left[l_1 - l_1 \frac{r}{F' + r}\right]$$

$$(2) \qquad L = A + F - \frac{(F' - l_2)\,F}{F' + r} = A + \frac{F}{F'}\left[l_2 + (F' - l_2)\frac{r}{F' + r}\right]$$

$$(3) \qquad L = A + \frac{F}{F'}\left[\frac{l_1 + l_2}{2} + \left(\frac{F'}{2} - \frac{l_1 + l_2}{2}\right)\frac{r}{F' + r}\right]$$

[1] Per prima lettura l_1 si deve intendere, come è noto, la somma della lettura a_1 effettivamente fatta sul tamburo della vite micrometrica quando si collima il tratto A, e del numero che risulta moltiplicando le intere (o mezze) rivoluzioni compiute dalla vite stessa per il numero, generalmente 60, delle parti in cui è diviso l'intero giro del tamburo (o per quello, generalmente 30, delle parti in cui è divisa ciascuna delle metà del

algebricamente identiche, come è facile verificare, ponendo $l_1 - l_2$ in luogo di r.

3. In pratica, per non essere soddisfatta la ipotesi sopra ammessa, le letture l_1 ed l_2 sono affette da errori e la lettura L del cerchio può essere allora calcolata o trascurando l'errore di *run*, o in uno dei due modi seguenti.

I) *Metodo del run medio.* — Da più coppie di letture l_1, l_2 fatte al microscopio nelle varie letture del cerchio di una serie di osservazioni si deducono più valori $l_1 - l_2$ del *run*, e se ne fa la media r. Sostituendo questa nella (1) e nella (2) si hanno due valori di L, indipendenti tra loro e generalmente non coincidenti; si adotta perciò come lettura del cerchio la loro media che ha l'espressione (3). Questa è, sotto forma molto più concisa, la espressione trovata dal Weineck (1) e, per $F = F'$ (nel qual caso una parte corrisponde a 1 secondo d'arco), il secondo termine di L nella (3), coincide con l'espressione data dall'Albrecht (2), ove si tenga conto della differenza del segno di r. Trascurando nella (3) i termini di secondo ordine in r, essa può essere scritta anche sotto la forma

$$(4) \qquad L_I = A + \frac{F}{F'}\frac{l_1 + l_2}{2} + \frac{F}{F'}\left(\frac{1}{2} - \frac{l_1 + l_2}{2F'}\right) r .$$

Salvo le differenti notazioni, a questa stessa forma, nel caso di $F = F'$, giunge lo Jordan nelle più recenti edizioni del suo *Handbuch der Vermessungskunde* (3).

II) *Metodo del run attuale.* — Se si adotta per r il *run* attuale, cioè la differenza $l_1 - l_2$ osservata nella stessa lettura del cerchio che si tratta di calcolare, si ha allora la lettura L sotto una qualunque delle formole (1), (2), (3) tra loro identiche, come si è detto, quando vi si metta $l_1 - l_2$ in luogo di r. La stessa L può assumere anche altre espressioni, sempre identiche algebricamente alle precedenti, come, ad esempio, la seguente che

---

tamburo). E per seconda lettura l_2 si deve intendere analogamente il numero di parti che si ottiene addizionando allo stesso prodotto la lettura a_2 fatta sul tamburo della vite micrometrica allorchè si collima il secondo tratto della graduazione A + F. In pratica questo piccolo calcolo di l_1 ed l_2 non viene fatto, poichè dal numero di rivoluzioni si ottengono senz'altro i minuti primi, e dalle letture effettive a_1 a_2 i minuti secondi.

(1) *Der Mikroskop-Run.* Astr. Nachr. N. 2605, Bd. 109.

(2) *Formeln und Hilfstafeln*, 1908, pag. 49.

(3) Cfr. vol. II, 3ª edizione, 1888, pag. 151 e 4ª ediz., 1908, pag. 240. Nella 2ª edizione (1877, vol. I, pag. 229) lo Jordan indicava invece con un esempio numerico il metodo del *run* attuale.

si può ottenere dalla (1) riducendo i termini entro la parentesi quadrata dell'ultimo membro allo stesso denominatore e semplificando

$$L = A + \frac{F}{F'} \frac{(F' - l_2)\, l_1 + l_1\, l_2}{(F' - l_2) + l_1} .$$

Questa esprime che, *quando per il run si assume la differenza delle due letture osservate ai microscopi (run attuale), queste, nel calcolo della lettura del cerchio, hanno peso inversamente proporzionale alla distanza della linea di fede dal tratto della graduazione al quale si riferiscono* (1).

Per il calcolo pratico di L si possono trascurare i termini di secondo ordine nella quantità di primo ordine $r = l_1 - l_2$, e in tal caso si ottiene per L, ad es. dalla (3),

$$(5) \qquad L_{II} = A + \frac{l_1 + l_2}{F'} \frac{}{2} + \frac{F}{F'} \left(\frac{1}{2} - \frac{l_1 + l_2}{2F'} \right) (l_1 - l_2) .$$

Nel caso di $F = 2F'$ il terzo termine di questa formola è la correzione $\Delta(l_1 + l_2)$ da applicare alla somma delle due letture $l_1 + l_2$, già indicata dal Lorenzoni (2).

Nelle formole (4) e (5) i due primi termini, identici in entrambe, dànno la lettura del cerchio senza tener conto della correzione del *run*, il terzo termine, che differisce nelle due formole solo per l'ultimo fattore (che è il *run* medio nella prima e il *run* attuale nella seconda) dà la correzione di *run*.

4. L'errore sistematico della graduazione, comune a più tratti consecutivi, per il quale questi tratti sono tutti spostati in uno stesso senso rispetto alla esatta posizione che dovrebbero avere, rimane per intero nella lettura L, tanto se questa è calcolata col metodo del *run* medio, quanto se è calcolata con quello del *run* attuale. Prescindendo da questo errore sistematico considero i seguenti errori: errori accidentali di graduazione per i quali gli intervalli fra tratti consecutivi possono essere alquanto differenti tra loro, e dal valore F che dovrebbero avere; errori dovuti alle imperfezioni del microscopio e in particolare a quelle della sua vite micrometrica e della divisione del tamburo di questa; errori personali di collimazione e di let-

(1) Segue immediatamente da questa proposizione che quando l_1 ed l_2 sono eguali a circa la metà di F', la precisione della lettura micrometrica è quella della media di due puntate (l_1 ed l_2); quando invece l_1 ed l_2 sono circa 0 o F', la precisione della lettura micrometrica è quella di una sola puntata. Nei casi estremi, se $l_1 = 0$, la lettura L del cerchio è uguale ad A, qualunque sia la lettura l_2 al secondo tratto della graduazione, e se $l_2 = F'$, la lettura del cerchio è eguale ad $A + F$ qualunque sia la lettura l_1 al primo tratto.

(2) *Determinazioni di azimut*, ecc. Pubbl. della R. Comm. Geod. It. Padova, 1891.

tura al microscopio. Si supponga determinato l'error medio μ del *run* attuale $l_1 - l_2$ dovuto a questi errori; l'error medio di l_1 o di l_2 sarà $\varepsilon_l = \mu : \sqrt{2}$ e da questo error medio sarà facile dedurre quello di una lettura L_{II} calcolata col metodo del *run* attuale.

Per dedurre l'analogo error medio di una lettura L_I calcolata col metodo del *run* medio, oltre all'errore medio ε_l di l_1 e l_2, occorre conoscere quello ε_r di r. Ora r è la media di un certo numero n di valori del *run* e l'error medio di essa, in causa degli errori sopra accennati, è $\mu : \sqrt{n}$. Ma i singoli valori del *run* non differiscono tra loro e dalla loro media solo per gli errori suddetti, ma anche per le eventuali variazioni che può subire la distanza reciproca tra microscopio e lembo nelle successive letture, o per altri errori che intervengono solo al variare delle posizioni del microscopio rispetto al cerchio. Sia ν l'error medio di un valore del *run* dovuto a questo secondo tipo di cause di errore. Introducendo nel calcolo di L_I il *run* medio, che corrisponde a una posizione media del microscopio rispetto al lembo, in luogo del *run* esatto attuale (incognito) relativo alla particolare posizione del microscopio nella lettura del cerchio che si considera, si commette quindi su r un errore dell'ordine degli scostamenti dei valori attuali del *run*, supposti privi degli errori di primo tipo, dalla loro media, scostamenti dai quali si dovrebbe dedurre, qualora fossero noti, l'error medio ν. In conclusione l'error medio ε_r del *run* medio, introdotto nella (4) per calcolare una determinata lettura, è l'insieme di due parti, e precisamente si ha

$$\varepsilon_r^2 = \mu^2 : n + \nu^2 .$$

Si applichi ora alla (4) nel caso del *run* medio e alla (5) nel caso del *run* attuale il teorema che permette di dedurre l'error medio di una funzione di più grandezze quando sono noti gli errori medî di queste grandezze; si trascurino le potenze superiori alla seconda di $\varepsilon_l , \varepsilon_r , r , l_1 - l_2$, e si otterranno gli errori medî M_I^2 ed M_{II}^2 di una lettura L, a seconda che è calcolata col metodo del *run* medio o con quello del *run* attuale, dalle relazioni

$$M_I^2 = \left(\frac{\partial L_I}{\partial l_1}\right)^2 \varepsilon_l^2 + \left(\frac{\partial L_I}{\partial l_2}\right)^2 \varepsilon_l^2 + \left(\frac{\partial L_I}{\partial r}\right)^2 \varepsilon_r^2 =$$

$$= \frac{F^2}{F'^2}\left[\frac{\varepsilon_l^2}{4} + \frac{\varepsilon_l^2}{4} + \left(\frac{1}{2} - \frac{l_1 + l_2}{2F'}\right)^2 \varepsilon_r^2\right]$$

$$M_{II} = \left(\frac{\partial L_{II}}{\partial l_1}\right)^2 \varepsilon_l^2 + \left(\frac{\partial L_{II}}{\partial l_2}\right)^2 \varepsilon_l^2 = \frac{F^2}{F'^2}\left[\left(1 - \frac{l_1 + l_2}{2F'}\right)^2 \varepsilon_l^2 + \left(\frac{l_1 + l_2}{2F'}\right)^2 \varepsilon_l^2\right].$$

Il fattore $F^2 : F'^2$ serve solo a trasformare il quadrato (contenuto fra le parentesi quadre) dell'error medio m espresso in parti, in quello dell'errore

medio M espresso in secondi. Determinando m_{I}, m_{II} in parti, in luogo di M_{I}, M_{II}, sostituendo a ε_l^2 e ε_r^2 i loro valori e ponendo

$$x = \frac{l_1 + l_2}{2F'}$$

si ha

$$m_{\text{I}}^2 = \frac{\mu^2}{4} + \left(\frac{1}{2} - x\right)^2 \left(\frac{\mu^2}{n} + \nu^2\right)$$

$$m_{\text{II}}^2 = (1-x)^2 \frac{\mu^2}{2} + x^2 \frac{\mu^2}{2} = \frac{\mu^2}{4} + \left(\frac{1}{2} - x\right)^2 \mu^2 .$$

I due errori medî sono funzioni di x che può variare da 0 ad 1 al variare della posizione dello zero micrometrico rispetto ai due tratti della graduazione che lo comprendono. Il minimo di m_{I}^2 ed m_{II}^2 si ha per $x = \frac{1}{2}$, ed è uguale a $\frac{\mu^2}{4}$ in tutti e due i casi. Fuori del minimo è sempre

$$m_{\text{I}}^2 \gtreqless m_{\text{II}}^2 \quad \text{a seconda che} \quad \nu^2 \gtreqless \mu^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Se il numero n è sufficientemente grande, $1:n$ si può trascurare rispetto all'unità, e si può allora concludere che *quando si ritenga utile tener conto della correzione di run è (teoricamente) preferibile adottare il metodo del run medio piuttosto che quello del run attuale, o viceversa, a seconda che l'error medio ν di un valore del run dovuto essenzialmente alle variazioni di distanza del microscopio dal cerchio è minore, o maggiore, dell'error medio μ di un valore dovuto alle ineguaglianze degli intervalli fra tratti consecutivi della graduazione, alle imperfezioni del microscopio e agli errori personali di collimazione e di lettura.*

5. Per l'applicazione pratica di questo criterio teorico si può notare quanto segue. Spesso, nel caso di cerchi graduati di non grande diametro, gli errori personali di collimazione e di lettura sono dello stesso ordine di tutti gli altri errori insieme considerati [1], compresi quelli dovuti alla variabile posizione del microscopio rispetto al lembo; impropriamente l'insieme di tutti questi altri errori è detto da taluno errore accidentale di graduazione. In tali casi il metodo del *run* medio è certo preferibile a quello del *run* attuale.

In caso diverso, per la determinazione approssimata di μ e ν, si può seguire il metodo seguente. Si determini una serie di h valori del *run* rela-

[1] Cfr. A. Venturi, *Azimut di Monte Alfano*, ecc. Pubbl. della Comm. Geod. Ital. Palermo, 1892; V. Reina, *Azimut assoluto di Monte Cavo*, ecc. Idem, Padova, 1894; G. Silva, *Lo strumento universale « Bamberg »*, ecc. Atti del R. Istituto Veneto di S. L. A., vol. LXX, 1910-11, pag. 1411.

tivi agli h intervalli fra $h+1$ tratti consecutivi della graduazione, per esempio quelli contenuti in un grado, avendo cura di far ruotare il microscopio rispetto al cerchio, o questo rispetto a quello con l'apposita vite dei piccoli movimenti. La stessa operazione si ripeta in k regioni del cerchio, distribuite uniformemente sull' intera circonferenza, o meglio su quella sola parte di essa che viene adoperata nelle osservazioni a cui serve lo strumento. Si facciano gli scostamenti degli h valori di ciascuna serie dalla loro media, e da essi si deduca l'error medio di un valore che sarà molto approssimativamente μ, inquantochè si può ritenere che con le opportune cautele nelle osservazioni il microscopio non si sia allontanato dal cerchio, o avvicinato ad esso durante una stessa serie; indi si facciano gli scostamenti delle medie delle k serie dalla media generale, e si determini l'error medio ν_1 della media di una serie; si avrà allora ν dalla relazione

$$\nu^2 = \nu_1^2 - \frac{\mu^2}{h}$$

6. All'atto pratico gioverà tener conto anche della maggior brevità del metodo del *run* medio rispetto a quello del *run* attuale. Per questo si usano ordinariamente tabelle a due argomenti, o, se viene usata per maggiore semplicità una tabella ad un solo argomento, questa non dà direttamente la correzione di *run*; al metodo del *run* medio possono bastare invece le ordinarie tavole di moltiplicazione. Si noti infatti che l'ultimo termine della (4) si può scomporre in due fattori, l'uno costante per tutte le letture del cerchio di una serie di osservazioni, l'altro variabile da una lettura all'altra, per es. si può considerare come costante il fattore $\frac{r}{F'}$, e come variabile, da $+\frac{F}{2}$ a $-\frac{F}{2}$, l'altro fattore $\frac{F}{2} - \frac{F}{F'}\frac{l_1+l_2}{2}$, che è la differenza tra $\frac{F}{2}$ e la lettura del microscopio non corretta per il *run* [il secondo termine della (4)]. Per fissare meglio le idee supponiamo il cerchio diviso di 3 in 3 primi, $F' = F = 180$. Ai valori

$+1$	$+2 \ldots\ldots +89$	$+90$
-1	$-2 \ldots\ldots -89$	-90

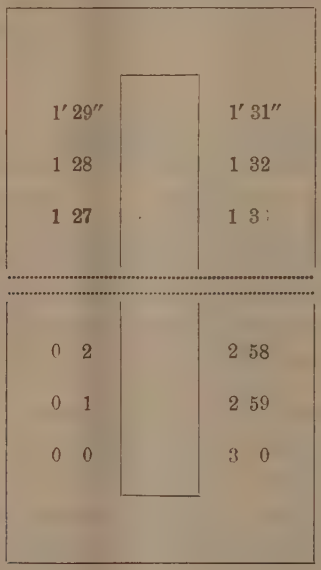
del fattore variabile corrispondono i valori

$1'29''$	$1'28'' \ldots\ldots 0'1''$	$0'0''$
$1'31''$	$1'32'' \ldots\ldots 2'59''$	$3'0''$

della lettura del microscopio non corretta per il *run*. Trascriviamo questi rispettivamente alla destra e alla sinistra di un foro rettangolare tagliato

in un cartoncino per modo che, sovrapposto il cartoncino ad una tavola di moltiplicazione, apparisca nel foro la sola colonna che contiene i prodotti del fattore costante $\left|\frac{r}{F'}\right|$ per i successivi numeri interi 1, 2, 3.....90 e altresì in modo che i corrispondenti valori della lettura non corretti per il *run*, scritti qui sopra, vengano a trovarsi a fianco dei detti prodotti. Questi, col debito segno, saranno senz'altro le correzioni di *run* alle letture corrispondenti.

La scomposizione suddetta in un fattore costante e in uno variabile può essere fatta in varî modi a seconda dei differenti casi; nella mia Nota *Lo strumento universale « Bamberg »*, ecc. (citata più indietro) ne ho già dato un altro esempio.



Nella stessa Nota feci pure osservare che se i due microscopî ordinariamente usati nelle letture dei cerchi sono bene rettificati, cosicchè le letture l_1, l_2 fatte su uno di essi sieno molto prossime a quelle l'_1, l'_2 fatte sull'altro, si può dedurre in una sola volta la correzione di *run* alla media delle due letture del cerchio eseguite con i due microscopî, anzichè le due correzioni separate: ciò rende il metodo di calcolo del *run* medio notevolmente più breve di quello del *run* attuale.

Meteorologia. — *L'influenza della orografia sulla distribuzione mensile della nebulosità.* Nota di Filippo Eredia, presentata dal Socio E. Millosevich.

Come è noto, dallo studio comparativo delle isanofele, delle isobare, delle isoterme e dei venti, sono state dedotte leggi generali sulla distribuzione della nebulosità, leggi che sono in stretta relazione con la posizione dei grandi centri di azione dell'atmosfera e che vennero enunciate dal Teisserenc de Bort in base all'insieme delle osservazioni raccolte.

La nebulosità nei diversi mesi ha una marcata tendenza a ripartirsi per zone parallele all'equatore: e mentre all'equatore trovasi il massimo di nebulosità, spostandosi, seguono strisce di minore nebulosità da 15° a 35° di latitudine sia nord che sud, a cui tengono dietro striscie di maggior nebulosità da 35° a 50° di latitudine; e a latitudini superiori, il cielo appare coperto da minor quantità di nubi. Vi sono però alcune circostanze che questa generale ripartizione modificano con perturbazioni, fra cui è da segnalare l'influenza dei venti i quali, se provengono dalle regioni marittime, fanno aumentare la nebulosità nei luoghi posti sotto la loro influenza; mentre se sono venti continentali, apportano sensibile diminuzione. E ancora i venti che si muovono da una regione calda verso una più fredda, dànno luogo ad un aumento di nebulosità. La presenza di elevate o basse pressioni dà luogo rispettivamente a diminuzione o aumento di nebulosità; e infine i rilievi terrestri, accelerando la condensazione o la rarefazione, vi esercitano anch'essi una azione preponderante.

L'interpretazione delle varie influenze locali può ottenersi solo in quelle regioni ove sono diversi osservatorii che posseggano uniformi serie di osservazioni; ma riesce più evidente, qualora si possa procedere a rappresentazioni particolari che permettano di abbracciare l'andamento generale del fenomeno: e credo che a ciò ben corrispondano le rappresentazioni isoplete. Per una generale ricerca sulla distribuzione della nebulosità, sono state esaminate le osservazioni nefoscopiche raccolte in Italia: e poichè quivi si riscontrano caratteristiche regioni tanto diverse dal punto di vista climatico, crediamo opportuno di effettuare tali rappresentazioni per la distribuzione della nebulosità nella valle Padana.

Nell'unita tabella trascriviamo i valori mensili della nebulosità rilevata nelle diverse città situate nell'anzidetta regione e il cui andamento generale viene dato dalle rappresentazioni isoplete che seguono.

	Venezia	Ravenna	Padova	Rovigo	Ferrara	Bologna	Modena	Mirandola	Verona	Mantova	Reggio Em.	Parma	Cremona	Piacenza	Milano	Pavia	Vigevano	Novi Ligure	Alessandria	Novara	Asti
Gennaio	62	60	54	67	62	57	61	61	50	55	62	62	66	60	64	66	57	53	55	53	47
Febbraio	59	51	53	60	54	48	53	51	46	42	53	53	54	49	55	53	46	46	42	45	40
Marzo	62	47	56	60	55	50	56	48	47	42	53	54	55	48	56	54	47	45	42	46	44
Aprile	59	44	53	57	55	49	55	46	48	35	53	55	56	49	58	54	48	43	41	48	43
Maggio	59	40	53	54	54	47	56	46	49	40	54	55	54	50	58	53	49	44	39	50	45
Giugno	54	33	48	51	47	40	49	36	42	33	46	47	49	41	52	49	42	45	31	41	40
Luglio	47	21	37	45	35	30	36	26	32	22	36	34	38	30	43	35	30	28	22	26	33
Agosto	41	19	32	39	32	26	33	27	28	21	32	34	36	28	44	35	29	27	22	28	32
Settembre	50	31	41	44	41	37	43	29	35	33	42	43	44	39	49	45	37	37	33	33	41
Ottobre	63	50	55	61	58	52	59	51	50	45	57	59	61	57	63	64	54	57	54	48	53
Novembre	65	62	57	70	66	61	66	63	59	56	65	67	68	66	71	71	65	65	64	60	56
Dicembre	67	63	59	71	67	61	66	62	59	58	66	66	67	63	66	67	60	58	60	56	48

	Bra	Fossano	Cuneo	Moncalieri	Torino	Desenzano	Bergamo	Brescia	Salò	Como	Sondrio	Stelvio	Treviso	Oderzo	Bassano	Conegliano	Udine	Belluno	Auronzo
Gennaio	48	48	39	48	48	45	50	51	43	39	34	40	55	46	40	42	51	50	37
Febbraio	44	43	36	41	42	44	50	48	43	41	37	41	55	49	42	46	53	55	43
Marzo	49	52	47	48	48	46	54	51	49	47	44	51	59	54	48	52	59	62	47
Aprile	52	55	51	51	51	46	59	52	51	51	47	58	56	54	48	53	62	67	53
Maggio	53	58	52	54	54	45	61	51	52	50	50	63	58	57	48	53	62	72	60
Giugno	48	54	45	50	51	37	53	43	44	44	42	63	52	52	44	49	57	70	57
Luglio	37	42	40	39	40	30	42	34	37	34	36	62	43	39	36	37	46	71	49
Agosto	38	41	41	39	38	26	39	34	32	36	36	53	36	35	32	34	41	55	42
Settembre	46	51	49	46	45	33	49	42	38	42	41	53	42	43	36	38	46	58	41
Ottobre	59	60	56	58	57	46	60	53	51	52	48	54	56	53	47	45	56	62	47
Novembre	60	59	50	59	59	53	63	58	56	54	46	42	57	52	45	47	53	58	44
Dicembre	52	49	41	50	52	49	57	55	50	47	38	40	58	54	43	47	56	54	41

La rappresentazione relativa alla parte centrale della valle Padana (fig. 1) ove le città sono ordinate secondo la distanza dalle coste adriatiche, indica come nei mesi estivi, e specialmente in quelli di luglio e di agosto, la nebulosità sia maggiore a Venezia, Milano, Pavia, Fossano, e minime quantità si riscontrino a Ravenna, Bologna, Mirandola, Verona, Mantova, Piacenza, Vigevano, Novi Ligure, Alessandria e Novara; sembra adunque che in tali mesi vi sia un aumento di nebulosità in vicinanza delle coste, al quale segue diminuzione, quando ci si sposti verso l'interno fin quasi ad un terzo della valle, per quindi riapparire manifesto un aumento. Nei mesi da ottobre a gennaio, la nebulosità è elevata ancora sulle regioni costiere, e tale rimane per buon tratto, mentre, avvicinandoci alle Alpi Cozie e Grazie, si riscontra diminuzione. Nei mesi di settembre e giugno, quasi ovunque si ha lo stesso valore della nebulosità.

Come è stato rilevato in un'altra pubblicazione [1] in estate nella val Padana risiede una bassa pressione e vi dominano venti del secondo quadrante,

[1] *I venti in Italia*, Boll. della Soc. Aeronautica Italiana. Roma 1907-1909.

e specialmente di est, sud-est, sud, i quali, dovendo attraversare parte o tutto l'Adriatico, vi arrivano trasportando una discreta quantità di vapore: e giungendo sulle coste ove la temperatura dell'aria è poco diversa da quella dei luoghi da cui provengono, dànno luogo a formazioni di nubi, mentre sulle regioni interne, dovendosi riscaldare maggiormente il vapore acqueo, questo, resosi più leggero, si eleva dando luogo a condensazione per espansione quasi adiabatica soltanto a maggiori altezze.

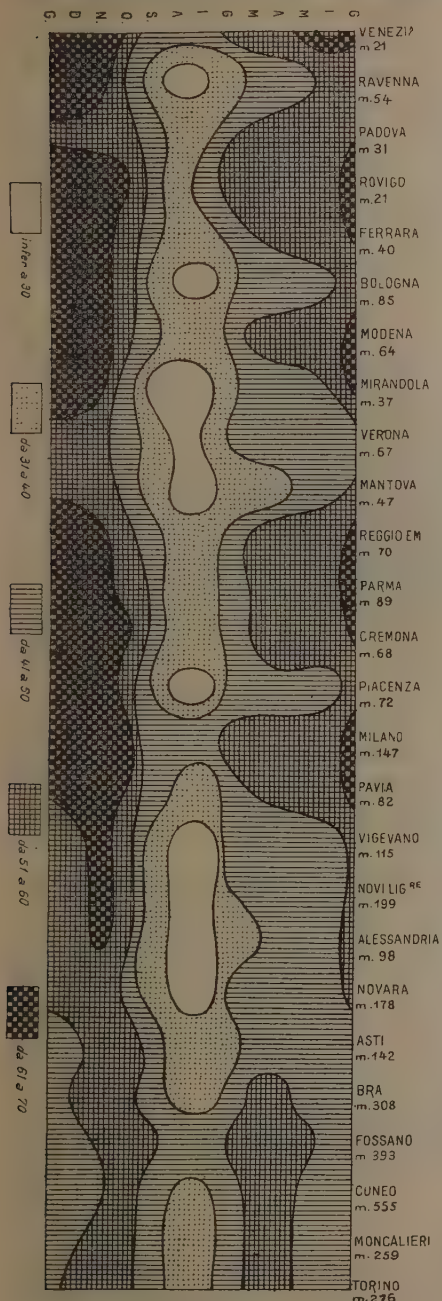


Fig. 1.

Però esaminando la distribuzione termica in val Padana, risulta come le località con temperatura elevata vengano a trovarsi più vicine alla costa, ossia in quella regione ove la nebulosità si mantiene alquanto elevata rispetto alle località vicine. Questo fatto parrebbe in certo qual modo contrapporsi all'opinione, comunemente ammessa, che il minimo di nebulosità sui continenti si riscontri nelle regioni più calde. Ma tale contraddizione è almeno attenuata, quando si pensi che le isoterme non possono fornire elementi sufficienti perchè rappresentano l'andamento della temperatura media; mentre nei fenomeni dipendenti da quelli termici, la maggior influenza è esercitata dalla temperatura intesa nella sua variazione diurna. Se passiamo pertanto ad esaminare l'escursione diurna nella anzidetta regione, riscontriamo che le regioni interne prevalgono sulle costiere per una superiore temperatura massima. Tali elevate temperature, che si manifestano con maggiore intensità sulle regioni centrali della valle, contribuiscono a rendere intense le correnti ascendenti e, causa la mancanza di

rilievi, a mantenere il cielo piuttosto sgombro da nubi; e tutto ciò trova conferma nelle osservazioni diurne della nebulosità eseguite a Milano, le quali mettono in evidenza una minima nebulosità nel pomeriggio. Abbiamo in tal modo una spiegazione del fatto che la nebulosità è soggetta a diminuzione progressiva dalla costa verso l'interno. E in riguardo agli aumenti che si riscontrano in alcune regioni, quali specialmente Milano e Pavia, quasi come una eccezione alla regolare distribuzione, ricordiamo che quivi l'escursione della temperatura diurna raggiunge valori elevati; cioè quivi, alla temperatura elevata diurna, succede una ragguardevole minima temperatura: e quindi nelle ore serali e notturne il vapore d'acqua può condensarsi più facilmente.

Nei mesi che seguono a luglio e agosto, la nebulosità aumenta: ma nei mesi autunnali si hanno valori ancora superiori a quelli dei mesi precedenti, e per alcune località sono superiori a quei che si raggiungono in inverno, per altre sono uguali. Ciò potrebbe attribuirsi alla grande quantità di vapore fornito dalla molto attiva evaporazione nell'estate; ma può essere dovuto, e forse ciò rappresenta la causa preponderante, al fatto che in tale stagione continuano a dominare vènti del secondo quadrante che, arrivando carichi di vapore, dànno luogo ad un aumento di nebulosità, perchè vanno incontro a regioni con temperatura bassa. E, difatti, tale aumento non si riscontra in fondo alla valle, in Piemonte, cioè in quella regione ove cominciano ad avere il predominio i vènti del quarto quadrante. Nei mesi invernali, la nebulosità raggiunge valori elevati nelle località vicine alla costa, e, salvo lievi interruzioni, tale rimane su tutta la pianura, ad eccezione del Piemonte ove invece si individualizza una sensibile diminuzione. E anche per tale distribuzione invernale contribuiscono i vènti del primo quadrante che dànno luogo a condensazioni più rilevanti in pianura, mentre arrivano poveri di vapor d'acqua sulle pendici.

L'azione del rilievo viene poco indicata dell'anzidetta rappresentazione, inquantochè, eccettuato il Piemonte, le città di cui i dati vennero presi in esame sono per lo più situate in pianura. Riesce invece oltremodo dimostrativa la seguente rappresentazione (fig. 2) ove le città si succedono dal centro della valle Padana (intorno a m. 70 sul mare) fino alla città di Stelvio, alta m. 2543 sul mare. Quivi, nei mesi estivi, notiamo scarsa nebulosità in pianura, che tale si mantiene anche per le località situate a media altezza (eccettuato il distretto di Milano e di cui abbiamo già parlato), mentre ad altitudini maggiori dimostra un ragguardevole aumento. E ciò a causa delle masse di vapore acqueo che per il riscaldamento dell'aria a contatto della superficie riscaldata si sollevano sotto forma di correnti ascendenti dando luogo a zone di nebulosità via via crescenti con l'altitudine, poichè vengono ad incontrarsi masse di aria a temperatura ed umidità differenti, condizioni favorevoli alla condensazione. Nei mesi di settembre e ottobre si riscontra

molta uniformità, eccetto nelle alte regioni ove al contrario si ha aumento; nei mesi di novembre, dicembre e gennaio, la nebulosità è elevata al centro

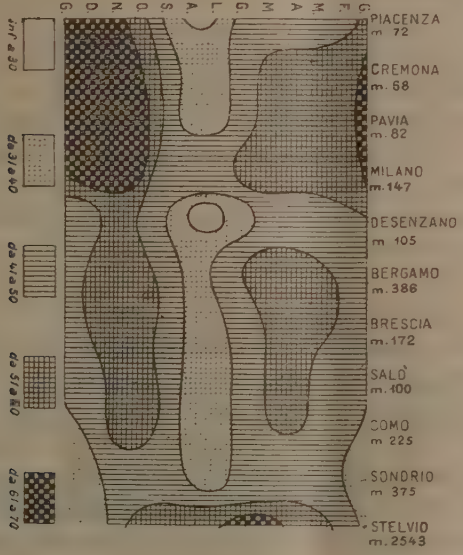


Fig. 2.

della valle, mentre si succedono zone con minore nebulosità ad altitudini

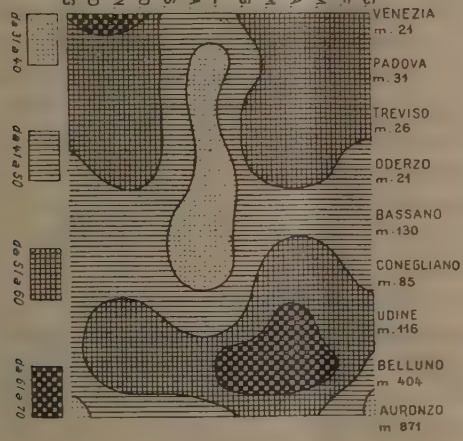


Fig. 3.

superiori fino a raggiungere valori minimi sulle località elevate. Nei mesi da febbraio a giugno permane questo aumento della nebulosità, con l'altitudine,

ad eccezione delle località vicine a Desenzano e a Sondrio che accusano, al contrario, una diminuzione.

L'azione condensatrice del rilievo, specie nei mesi in cui prevalgono le correnti ascendenti, risulta anche dalla figura seguente (fig. 3) ove è riprodotta la regione del Veneto dalle località costiere alle più elevate. Risalta distinto l'aumento della nebulosità nei mesi estivi sulle alte regioni rispetto alle basse, e la minima nebulosità nei mesi invernali sulle località a maggiore altitudine. Ma la rappresentazione forse non ha l'evidenza della precedente, a causa della ineguale distribuzione della temperatura dovuta all'accidentalità orografica del Veneto, e anche a causa del limitato numero delle stazioni meteoriche prese in esame.

Chimica. — *Sui fenomenni di trasformazione nei molibdati e wolframati di potassio* (1). Nota II di M. Amadori, presentata dal Socio G. Ciamician.

Molibdato potassico. — Questo sale fu studiato termicamente per la prima volta da Hüttner e Tammann che ne stabilirono il punto di solidificazione a 926°: essi non trovarono termicamente alcun punto di trasformazione, ma dall'intorbidamente della massa solida arguirono che la trasformazione dovesse aver luogo a circa 200°.

Nelle mie ricerche precedenti il punto di solidificazione fu trovato a 926°, e nel raffreddamento della massa risultò un debole rallentamento ad una temperatura variabile da 475° a 460°. Assumevo perciò come punto di trasformazione la temperatura massima osservata, e cioè 475°, dando a questa temperatura non già un valore assoluto, ma un valore relativo, perchè come facevo notare, la trasformazione avviene con debole sviluppo di calore.

Nel raffreddamento del sale seguìto fino a 200° non osservavasi alcuna ulteriore modificazione termica.

Le ricerche di van Klooster proverebbero l'esistenza di 4 forme, e cioè di tre punti di trasformazione a 327°, a 454°, a 479°. Il punto di fusione fu ottenuto a 919°.

Da quanto riferisce l'autore sembra che queste esperienze sieno state eseguite solo riscaldando la massa salina: egli osserva che le mie ricerche stabilirono una sola trasformazione, quella cioè che avviene a temperatura più elevata e con minor sviluppo di calore, mentre mi sarebbero sfuggite le due trasformazioni che avvengono con maggior sviluppo di calore a temperature inferiori.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

Ho compiuto nuove ricerche sul molibdato potassico impiegando, come nelle precedenti, il sale proveniente da Kahlbaum, esente di solfato (all'analisi MoO_3 60.36 %; calc. 60.43 %). Il punto di solidificazione risultò a 928°.

Per raffreddamento della massa fusa e solidificata potei notare solo un rallentamento verso 475-455°: anche nel riscaldamento si notò una variazione termica alla stessa temperatura.

Secondo van Klooster intorno a questa temperatura si avrebbero due trasformazioni, a 479° con debole sviluppo di calore, a 454° con sviluppo di calore più forte.

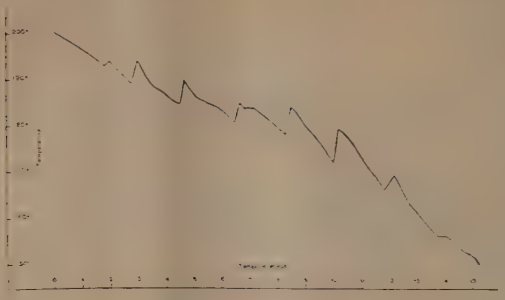
Anche queste ultime mie ricerche mostrerebbero invece che si tratti di una trasformazione unica che avviene con piccolo sviluppo di calore, e si nota entro un certo intervallo di temperatura. La trasformazione avviene dapprima nelle parti esterne della massa e si fa sentire nelle parti interne con piccolissimo rallentamento nelle variazioni di temperatura, che continua per un breve intervallo e si accentua leggermente quando la trasformazione avviene nella parte interna della massa: per ciò come temperatura di trasformazione reale va presa questa ultima temperatura; la temperatura reale di trasformazione è forse un po' inferiore a quella data precedentemente cioè a circa 460°, ma credo sia da escludere una doppia trasformazione e l'esistenza di due punti di trasformazione distinti.

L'altra trasformazione osservata da van Klooster a 327°, come ho notato, non si osserva nel raffreddamento fino a 200°. Si nota però che se si porta la massa a temperatura ordinaria, questa assume un aspetto assai diverso e da compatta diviene granulosa. Se si versa la massa fusa in una capsula di platino in modo da avere uno strato dello spessore di 2-3 millimetri, si vede che a una temperatura piuttosto bassa la massa solida compatta cominciando dai bordi si polverizza, a tratti, con una certa violenza.

Ho seguito perciò il raffreddamento della massa al di sotto di 200°: è possibile allora osservare la trasformazione accennata che avviene con notevole sviluppo di calore: il sale che si trova in stato instabile subisce di tratto in tratto la trasformazione, e nella massa si hanno corrispondentemente tanti sviluppi di calore che portano a rallentamenti nel raffreddamento e addirittura a ripetuti innalzamenti di temperatura.

Credo interessante riprodurre la curva di raffreddamento del molibdato potassico quale risulta in questo intervallo di temperatura, costruita in base alle temperature date dal termoelemente e lette sul galvanometro di 10 in 10 secondi nel raffreddamento della massa fusa (15 gr.).

Riscaldando la massa dopo che è avvenuta la trasformazione tanto se la massa fu portata a temperatura ambiente, come se fu raffreddata solo a 120°, si osserva una sola trasformazione a 322-326°.



Se invece si riscalda dopo aver portata la massa nel raffreddamento solo fino a 200° non si ha alcuna trasformazione a 320°; il che significa che a 200° la trasformazione inversa non era ancora avvenuta.

Wolframato potassico. — Hüttner e Tammann trovarono la temperatura di solidificazione di questo sale a 906°, 926° (?) La temperatura di trasformazione di questo sale fu data dai detti autori a 300-200°, perchè essi avevano osservato che la crosta salina compatta che si forma su di un filo di platino per solidificazione del sale fuso intorno a questa temperatura, si polverizza.

Nella mie ricerche precedenti avevo trovato la temperatura di solidificazione del wolframato a 894° e una trasformazione a 575° circa, trasformazione che avveniva con piccola variazione termica come quella del corrispondente molibdato. La temperatura assunta era la massima avuta in varie determinazioni.

Successivamente van Klooster trovò la temperatura di solidificazione del wolframato potassico a 921°: egli non osservò alcuna variazione termica a 575° per cui, secondo l'autore, a questa temperatura non si avrebbe alcuna trasformazione, e l'effetto termico da me osservato sarebbe dovuto a una separazione eutettica. Con il metodo di riscaldamento van Klooster stabilì una trasformazione del wolframato a 388° che avviene con notevole sviluppo di calore: detta trasformazione non gli risultò nel raffreddamento della massa fino a 220°.

Il wolframato da me impiegato in queste come nelle ricerche precedenti fu il wolframato potassico Kahlbaum. All'analisi si ebbe un contenuto di WO_3 del 70,74 % (calc. 71,10 %); era esente completamente di solfati. Certo questo sale conteneva un piccolo eccesso di carbonato come si potè anche osservare aggiungendo al sale fuso una piccola quantità di anidride wolframica che produsse uno sviluppo di gas: questo fu osservato aggiungendo quantità crescenti di anidride fino ad una aggiunta di 0,25 gr. di WO_3 a 20 gr. di $K_2 WO_4$.

La temperatura di solidificazione per l'aggiunta di queste quantità di anidride venne elevata da 894° a 898°.

Nel raffreddamento della massa solidificata venne nuovamente osservata quella variazione termica già avuta nelle precedenti esperienze a 575°. Nel sale contenente le piccole quantità di carbonato in eccesso la massima temperatura cui fu osservata la trasformazione fu di 585-580°. Nel sale a cui fu aggiunta l'anidride in quantità necessaria per la trasformazione del carbonato a wolframato la trasformazione fu osservata a una temperatura un po' superiore e cioè a 600-595°.

Uguali fenomeni si osservarono nel riscaldamento della massa.

Effettivamente la temperatura di questa trasformazione è un po' superiore a quella data nella precedente Nota, e cioè la trasformazione del wolframato puro avviene intorno a 600°.

Van Klooster, come fu detto, attribuisce il fenomeno termico da me osservato a un deposito eutettico: infatti anche il punto di solidificazione troppo basso del sale dovrebbe indicare, secondo il detto autore la non purezza del sale.

Il wolframato adoperato in queste ultime ricerche si dimostrò all'analisi sufficientemente puro, e l'aggiunta dell'anidride wolframica ha certo avvicinato maggiormente il sale al grado di purezza.

Di quale natura possa essere questo preteso eutettico non è detto da van Klooster. Tanto nelle precedenti, come in queste ricerche non si potrebbe supporre che la presenza eventuale di un eccesso di anidride o di carbonato.

L'eutettico wolframato-biwolframato che risulterebbe nella prima ipotesi giace a 542° como ho mostrato in un mio precedente lavoro (1): nelle concentrazioni limiti dovrebbe trovarsi ad una temperatura piuttosto inferiore a questa, mai ad una temperatura superiore come si verifica per il wolframato puro. In una stessa miscela di wolframato anidride contenente 5,5 % mol. WO_3 avevo anzi osservato tanto il punto di trasformazione a 575°, come il deposito eutettico a 530°.

Anche un eutettico wolframato-carbonato è da escludere: infatti la presenza di piccole quantità di carbonato tende a far diminuire la temperatura a cui si ha l'effetto termico, e l'aggiunta di una quantità considerevole di carbonato fa addirittura scomparire questa variazione termica.

È quindi da escludere che l'effetto termico osservato a circa 600° sia dovuto a presenza di eccesso dell'uno o dell'altro sale.

Presenza di altre sostanze eterogenee, come anche dell'analisi quantitativa e qualitativa potè risultare, mi sembra da escludere; e credo che la variazione termica osservata non si possa attribuire a una separazione eutettica, ma si tratti di una vera trasformazione, probabilmente della stessa natura di quella osservata per il molibdato potassico intorno a 470°.

(1) Atti R. Istituto Veneto; LXXII, II, 893 (1912-13).

La diversità dei miei risultati da quelli di van Klooster va forse attribuita al vantaggio che può offrire la lettura diretta delle temperature sul galvanometro, per cui è più facile colpire le variazioni termiche deboli, ed anche forse alla troppo lenta velocità di riscaldamento e di raffreddamento adottata da van Klooster: infatti ho osservato che detta trasformazione è più visibile se la temperatura varia di 2-3° ogni 10 secondi, che se varia di 1-2° ogni 10 secondi.

Riguardo l'altra trasformazione del wolframato potassico noterò che essa non è visibile termicamente nel raffreddamento, come del resto era stato osservato da van Klooster: per il wolframato accade quello che abbiamo visto per il molibdato; nel raffreddamento si oltrepassa la temperatura di trasformazione senza che essa abbia luogo: anzi il wolframato ha maggior tendenza a mantenersi nella forma instabile, e se il raffreddamento è lento, può venire portato anche alla temperatura ambiente senza che la trasformazione abbia luogo.

Si notò inoltre, che agendo con il wolframato contenente il piccolo eccesso di carbonato, la trasformazione avviene più facilmente ad una temperatura superiore, forse perchè la presenza del carbonato rende meno compatta la massa che subisce con maggior facilità la trasformazione.

Anche nel raffreddamento rapido e di strati sottili viene facilitata assai la trasformazione.

Avvenuta la trasformazione nel raffreddamento la massa riscaldata subisce la trasformazione inversa a 370-374° con notevole arresto nella temperatura.

Dal complesso delle esperienze di raffreddamento e di riscaldamento credo si possa concludere:

1°) Il molibdato sodico è tetramorfo e presenta un primo punto di trasformazione a 634°; un secondo punto a circa 592°; il terzo punto di trasformazione si trova a 444°: questo ultimo come i precedenti sono le temperature di trasformazione ottenuti nel riscaldamento: nel raffreddamento le trasformazioni si manifestano a temperature inferiori: specialmente l'ultima trasformazione può venire molto ritardata per presenza di piccole quantità di sostanze estranee.

2°) Il wolframato sodico è trimorfo: i punti di trasformazione ottenuti nel raffreddamento sono a 582° e a 571°; nel riscaldamento della massa si ha un solo effetto termico a 580-584°. L'affermazione di van Klooster che si tratti di una sola trasformazione non appare dimostrata.

3°) Il molibdato potassico è trimorfo con un punto di trasformazione a circa 460°: il secondo punto di trasformazione nel riscaldamento delle masse risulta a 322-326°; non possono avere alcun valore i fenomeni termici che si osservano nel raffreddamento, per la grande tendenza che ha

questo sale a mantenersi in stato instabile nella forma stabile a temperatura più elevata.

4°) Il wolframato potassico è pure trimorfo con punto di trasformazione circa a 600° e un secondo punto di trasformazione che si osserva solo nel riscaldamento a 370°-374°: per la trasformazione inversa accade quanto fu osservato per il molibdato.

Queste ricerchè confermano pienamente i risultati ottenuti nelle mie precedenti ricerche compiute con il metodo adottato generalmente in questo genere di studî vale a dire raffreddando le masse fuse. Qualche diversità nei valori assoluti delle temperature di trasformazione che si verificano soprattutto là dove si tratta di fenomeni che avvengono con piccole variazioni termiche non hanno alcun significato e non infirmano affatto i risultati sull'andamento generale dei sistemi studiati.

Le ricerche di van Klooster mostrano in qualche caso la bontà del metodo di riscaldamento, così ad esempio per la determinazione dei punti di trasformazione del wolframato potassico: in qualche caso però anche questo metodo non sembra sufficiente, come ad esempio nella determinazione dei punti di trasformazione del wolframato di sodio per il quale io credo si tratti di una doppia trasformazione come risulta nel raffreddamento della massa, anzichè di un'unica trasformazione come risulta dal riscaldamento.

Ad ogni modo queste diversità non riguardano quei risultati che per i sistemi da me studiati furono in ogni caso ottenuti con il metodo comunemente seguito del raffreddamento delle masse fuse.

Chimica. — *Sul posto del cerio nel sistema periodico, e sui molibdati complessi del cerio tetravalente* (1). Nota di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician.

Recentemente sono state studiate, mediante l'analisi termica, alcune leghe di cerio. Nelle leghe cerio-stagno il Vogel (2) ha riconosciuto l'esistenza dei composti Ce_2Sn, C_2Sn_3, $CeSn_2$.

In base a questi risultati il Tamman (3) e il Vogel concludono che il cerio non può far parte, nel sistema periodico, dello stesso gruppo dello stagno, perchè è stato constatato che gli elementi di uno stesso gruppo, esclusi i primi termini, non dànno composti fra loro.

Il posto che il cerio occupa nel quarto gruppo del sistema periodico venne ad esso assegnato dal Mendeleeff ammettendo il cerio trivalente nei

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Università di Ferrara.
(2) Z. anorg. Chem., *72* (1911), 319.
(3) Z. f. Elektrochemie, *17* (1911), 641.

sali cerosi e quindi tetravalente nei sali cerici. Tutte le ricerche successive hanno confermato, non solo la trivalenza (1) del cerio nei sali cerosi, ma anche il posto assegnato al cerio tra il zirconio e il torio, giacchè vennero ottenuti parecchi sali del cerio tetravalente (2) analoghi ai corrispondenti sali di torio.

La conclusione alla quale giungono Tamman e Vogel viene dunque a contrastare con quanto si riteneva come acquisito e dimostrato intorno alla sistematica del cerio.

Data l'importanza dell'argomento, mi par lecita la domanda se la regolarità affermata dal Tamman, e riguardante l'incapacità degli elementi omologhi a combinarsi fra loro, presenti tale validità di legge naturale che, dinanzi alle deduzioni basate su di essa, debba cedere ogni altra considerazione chimica.

Nella forma nella quale è stata dapprima esposta (3), la regolarità su detta riguarda soltanto gli elementi susseguentisi nei gruppi naturali presi in senso stretto. Con questa denominazione il Tamman intende i sottogruppi del sistema periodico, fatta astrazione dal primo termine, cioè dai termini appartenenti ai piccoli periodi.

Ad esempio, rame argento oro costituirebbero un gruppo naturale in senso stretto; e in esso si verifica la regolarità su ricordata, giacchè il rame non dà composti con l'argento, e l'argento non dà composti con l'oro. Altrettanto si potrebbe ripetere per il gruppo zinco cadmio mercurio.

È evidente che la regolarità affermata dal Tamman non è applicabile, nella sua forma originaria, al caso cerio-stagno, perchè questi elementi, non solo non si susseguono, ma fanno parte di sottogruppi diversi.

Il Tamman, nella prima Nota (4) sull'argomento, s'era già proposta la questione se la detta regolarità potesse venir estesa, oltre che agli elementi susseguentisi, anche a tutti gli elementi di un gruppo naturale, preso sempre in senso stretto; e aveva lasciato insoluta la questione, causa la mancanza di dati sperimentali.

Nella seconda Nota (5) non accennò più alla condizione che gli elementi debbano immediatamente succedersi; e infine, nella discussione seguìta al rapporto di R. I. Meyer (6) intorno alle attuali conoscenze sulle terre rare, presentato al congresso del 1911 della Bunsen Gesellschaft, il Tamman ritenne di poter applicare la sua regolarità alle leghe cerio-stagno, considerando quindi come gruppo naturale in senso stretto Ti , Zr , Th , Ge , Sn , Pb .

(1) W. Muthmann, Ber., *31* (1898), 1829.

(2) I. Koppel, Z. anorg. Chem., *18* (1898), 305; R. J. Meyer e R. Jacobi, Z. anorg. Ch., *27* (1901), 389. G. A. Barbieri, Rendiconti Accad. Lincei, 1907, I, 644; 1910, II, 642; Ber., *43* (1910), 2214.

(3) Z. anorg. Chem., *49* (1906), 115.

(4) Ibidem.

(5) Z. f. anorg. Ch., *55* (1907), 294.

(6) Zeitschr. f. Elektrochem., *17* (1911), 633.

Se la regolarità del Tamman, limitata alle coppie di elementi vicini di un sottogruppo, soffre già un'eccezione, giacchè il bromo si combina con lo iodio, essa ne presenta molte altre qualora venga estesa a tutti gli elementi di ciascun gruppo del sistema periodico, anche facendo astrazione dai termini appartenenti ai piccoli periodi.

Giova ricordare che al settimo gruppo, oltre al bromo e allo iodio, appartiene il manganese; che il selenio dà composti col cromo, col molibdeno, col wolframio e con l'uranio; che il cesio si combina con l'oro, e il mercurio col bario (1).

A me sembra che la regolarità affermata dal Tamman, o non è applicabile al caso cerio-stagno, o questo caso costituisce per essa un'eccezione di più.

Dopo le leghe cerio-stagno, il Vogel ha studiato le leghe cerio-alluminio (2). Il cerio si combina anche con l'alluminio, formando i seguenti composti: Ce_3Al, $CeAl$, $CeAl_2$, $CeAl_4$. Il Vogel conclude, da ciò, che il cerio « ist offenbar kein dem Aluminium nahestehendender Element »; e siccome il lantanio dà anch'esso un composto con l'alluminio (3), il Vogel vorrebbe togliere il lantanio dal posto che occupa nel terzo gruppo.

Qui mi pare opportuno di notare che l'alluminio fa parte di un piccolo periodo, e quindi, secondo Tamman, dovrebbe venir escluso dai gruppi naturali presi in senso stretto; che se poi si vogliono prendere in considerazione anche gli elementi metallici dei piccoli periodi, siccome lo zinco e il cadmio dànno composti col magnesio, si dovrebbe a maggior ragione togliere lo zinco e il cadmio dal secondo gruppo!

L'analisi termica delle leghe metalliche ha reso e renderà inestimabili servigi alla chimica inorganica in un campo finora quasi inaccessibile; ma io dubito ch'essa possa portare un grande contributo alla sistematica degli elementi: e ciò contrariamente all'opinione del Tamman (4) — secondo il quale, nei composti metallici delle leghe, l'individualità degli elementi si manifesterebbe con evidenza maggiore che non nei sali — e del Vogel (5) che, a risolvere la questione del posto del cerio nel sistema periodico, ritiene d'importanza decisiva lo studio delle leghe del cerio e degli altri elementi delle terre rare.

È certo che l'individualità di un metallo, cioè l'insieme dei caratteri ch'esso presenta allo stato libero, ha grande influenza sulla natura dei composti che forma nelle sue leghe: ossia la sua individualità non scompare totalmente in tali composti, mentre scompare totalmente nei sali. Ma dal

(1) W. Guertler, ibidem, pag. 641.
(2) Z. f. anorg. Ch., *75* (1912), 41.
(3) Muthmann, Beck. Lieb. Ann., *331*, 46 (1904).
(4) Z. anorg. Chem., *55*, 290 (1907).
(5) Idem, *72*, 328 (1911).

dal punto di vista della sistematica, non è tanto l'individualità dell'elemento allo stato libero che c'interessa, quanto l'individualità chimica dell'elemento nei suoi composti.

Scriveva il Piccini (1): « Quando parliamo di classificazione degli elementi e discutiamo sul posto che si deve assegnare al fosforo e al carbonio, la questione non si aggira sul fosforo bianco o rosso, sul diamante o sulla grafite, ma sibbene su quello che rispettivamente hanno di comune questi corpi semplici, cioè sugli elementi fosforo e carbonio.

Il sistema periodico è una classificazione di elementi, non di corpi semplici. Ogni elemento vi occupa un posto corrispondente alla sua individualità chimica e, nel caso in cui l'elemento abbia più forme di combinazione (e, quindi, più individualità chimiche), il suo posto corrisponde all'individualità che manifesta nella forma-limite.

Si può parlare di forma-limite, o anche, semplicemente, di forma di combinazione, a proposito dei composti esistenti nelle leghe? Il Tamman (2) stesso ritiene fortuita la corrispondenza che talvolta si nota tra le formule dei composti metallici di certi elementi e le formule dei composti salini degli elementi stessi. Il campo dei composti metallici è ancora molto oscuro: trarne delle conseguenze per la sistematica degli elementi, mi sembra, almeno, prematuro.

Il posto del cerio nel sistema periodico non potrà, almeno per ora, venir confermato o combattuto se non in base allo studio dei composti che il cerio può dare nella sua forma-limite.

Le ricerche descritte in questa Nota si riferiscono appunto ai nuovi composti del cerio tetravalente.

In una Nota (3) precedente, io ho descritto alcuni molibdati complessi di torio analoghi ai silico-molibdati di Parmentier e ai titani- e ai zirconimolibdati di Péchard. L'esistenza dei torimolibdati sta in accordo col posto che il torio occupa nel quarto gruppo del sistema periodico.

Se il cerio fa parte dello stesso gruppo e precisamente occupa il posto ch'è fra lo zirconio e il torio, è logico di prevedere che, nella sua forma-limite, esso deve dare molibdati complessi analoghi a quelli degli elementi omologhi.

L'esperienza ha confermato pienamente tale previsione. Io ho potuto ottenere il composto

$$4(NH_4)_2O \cdot CeO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 8H_2O$$

che corrisponde perfettamente al torimolibdato neutro di ammonio:

$$4(NH_4)_2O \cdot ThO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 8H_2O.$$

(1) Appendice al trattato di Chimica inorganica di von Richter, 1885, pag. 406.
(2) Z. anorg. Chem., 55, 290 (1907).
(3) G. A. Barbieri, Rendiconti Accad. Lincei, XXII, 1° (1913), 781.

Il composto di cerio, come quello di torio, è cristallizzato in prismi, insolubile nell'acqua, solubile negli acidi diluiti. Dalle sue soluzioni acide, per aggiunta di un sale di ammonio, precipita il composto

$$3\,(NH_4)_2O\,.\,CeO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,11\,H_2O$$

che soltanto per una molecola d'acqua di cristallizzazione differisce dal composto

$$3\,(NH_4)_2O\,.\,ThO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,12\,H_2O$$

che si ottiene dal torimolibdato neutro nelle stesse condizioni.

Che l'acido cerimolibdico sia ottobasico, come l'acido torimolibdico, e che quindi il sale con sei molecole di ammoniaca sia un sale biacido, è provato dall'esistenza del sale di argento

$$4\,Ag_2O\,.\,CeO_2\,.\,12\,MoO_3$$

che si può preparare tanto dal cerimolibdato neutro quanto dal cerimolibdato acido per trattamento con nitrato di argento, e che corrisponde al torimolibdato di argento

$$4\,Ag_2O\,.\,ThO_2\,.\,12\,MoO_3\,.$$

Data la stretta analogia ch'esiste tra i tori- e i cerimolibdati, è naturale di attribuire a questi ultimi la costituzione che abbiamo attribuita ai primi in basealla teoria sugli acidi complessi, di A. Miolati. È da ammettere che attorno all'atomo di cerio siano coordinati sei gruppi Mo_2O_7 bivalenti; e le formule dei cerimolibdati vanno quindi scritte nel modo seguente:

$$(NH_4)_8\,[Ce(Mo_2O_7)_6]\,.\,8\,H_2O$$
$$(NH_4)_6\,H_2\,[Ce(Mo_2O_7)_6]\,.\,10\,H_2O$$
$$Ag_8\,[Ce\,(Mo_2O_7)_6]\,.$$

Parte sperimentale.

Cerimolibdato neutro di ammonio.

$$(NH_4)_8\,[Ce\,(Mo_2O_7)_6]\,.\,8\,H_2O\,.$$

Se ad una soluzione concentrata di molibdato di ammonio si aggiunge a freddo la soluzione diluita di un sale cerico, si ha dapprima un precipitato amorfo biancastro; poi, riscaldando fino all'ebullizione, il precipitato si ridiscioglie a poco a poco, e il liquido diventa giallo-citrino. Continuando il riscaldamento, dal liquido giallo limpido si separa una polvere gialla cristallina costituita da bei prismi microscopici trasparenti. Infine, lasciando raffreddare, si deposita una nuova porzione della polvere cristallina; il liquido diventa quasi incoloro, e più non contiene se non traccia di cerio.

La polvere gialla così ottenuta è il cerimolibdato neutro d'ammonio. Per averlo direttamente allo stato cristallino, ho trovato opportuno di procedere nel modo seguente:

Nella soluzione di 30 gr. di molibdato di ammonio in 100 cc. di acqua, mantenuta all'ebullizione, si fanno cadere, a goccia a goccia, 50 cc. di una soluzione al 5 % di nitrato cerico ammonico. Si forma tosto un abbondante precipitato giallo-cristallino che viene separato per filtrazione alla pompa, lavato prima con soluzione di nitrato d'ammonio, poi con alcool metilico, e infine seccato all'aria su carta da filtro.

In questo composto, l'azoto venne dosato come ammoniaca per via acidimetrica, previa distillazione con soda caustica; il molibdeno venne separato come solfuro con H_2S dalla soluzione solforica, e poi trasformato in anidride molibdica; il cerio, dopo eliminato il molibdeno come solfuro, venne precipitato con ammoniaca e acqua ossigenata allo stato di perossido idrato, e pesato come CeO_2.

Si determinò la perdita di peso alla calcinazione scaldando una quantità nota del prodotto in un crogiuolo di platino contenuto in un altro crogiuolo pure di platino, il cui fondo veniva portato al rosso incipiente. Durante il riscaldamento il prodotto diventa bruno, perchè l'ammoniaca che si svolge riduce un po' di anidride molibdica ad ossidi inferiori di molibdeno; ma questi poi si riossidano all'aria, e si finisce coll'ottenere una polvere di color giallo-camoscio, nella quale il cerio è contenuto tutto allo stato ceroso. Durante la calcinazione si ha quindi eliminazione di acqua, di ammoniaca e di ossigeno.

Si ebbero all'analisi i seguenti risultati:

	Calcolato per $(NH_4)_8Ce(Mo_2O_7)_6 . 8H_2O$	Trovato
CeO_2	7,65	7.75 - 7,87
MoO_3	76,71	76,94 - 76,30
N	4,97	4,84 - 4,92 - 4,89
Perdita di peso alla calcinazione	16,0	16,44 - 16,22 - 15,9

Il cerimolibdato neutro di ammonio è insolubile in acqua; è solubile negli acidi minerali diluiti. Le sue soluzioni sono gialle. Il complesso che il cerio tetravalente forma con l'acido molibdico [a differenza di quello che coll'acido molibdico forma il cerio trivalente (1)] è molto stabile anche in soluzione: e infatti nei cerimolibdati il cerio non presenta parecchie delle sue reazioni più caratteristiche.

L'acqua ossigenata che, com'è noto, riduce istantaneamente il nitrato e il solfato cerico, aggiunta a una soluzione di cerimolibdato in acido sol-

(1) G. A. Barbieri, Rendiconti Accad. Lincei, XVII, 1° (1908), 540.

forico diluito, non esercita alcuna azione. Adoperando una quantità nota di acqua ossigenata, e rititolandola poi con permanganato, si trova ch'essa è rimasta inalterata in presenza del sale cerico.

L'acido ossalico non produce alcun precipitato in una soluzione di cerimolibdato; anzi il cerimolibdato stesso si scioglie facilmente in una soluzione di acido ossalico, con colorazione gialla. Soltanto dopo prolungata ebullizione, una parte del cerio precipita da tale soluzione, allo stato di ossalato ceroso. Questi fatti provano che, anche nelle soluzioni del cerimolibdato negli acidi diluiti, il cerio fa parte di uno jone complesso cerimolibdico.

Le reazioni di precipitazione con sali alcalini e alcalino-terrosi con sali di metalli pesanti e di basi organiche, che vennero descritte come caratteristiche dei torimolibdati, valgono anche per il cerimolibdato di ammonio: colla sola differenza che i precipitati che si ottengono sono gialli.

Il cerimolibdato acido di anilina, appena ottenuto, è giallo; poi, alla luce, diventa verde.

Cerimolibdato acido di ammonio.

$(NH_4)_6 H_2 [Ce(Mo_2 O_7)_6] . 10 H_2 O$

Gr. 5 di cerimolibdato neutro vengono sciolti a freddo in circa 300 cc. di una soluzione di acido solforico al 2 %; poi il liquido giallo. così ottenuto, si versa in un egual volume di soluzione satura di nitrato d'ammonio. Si forma subito un abbondante precipitato giallo-chiaro cristallino, che viene separato per filtrazione alla pompa, lavato prima con soluzione di nitrato ammonico, poi con alcool metilico e infine seccato tra carta. L'analisi di questo prodotto venne eseguita come fu detto per il composto precedente. e diede i seguenti risultati:

	Calcolato per $(NH_4)_6 H_2 [Ce(Mo_2 O_7)_6] . 10 H_2 O$	Trovato
CeO_2	7,65	7,80
MoO_3	76,65	77,13
N	3,73	3,87
Perdita di peso alla calcinazione	16,07	16,22

Al composto corrispondente di torio venne da me [1] attribuita la formula

$(NH_4) H_6 [Th(Mo_2 O_7)_6] . 11 H_2 O .$

È probabile ch'esso abbia in realtà la stessa idratazione del composto cerico. Il prodotto analizzato era forse un po' umido.

[1] Questi Rendiconti (1913), 1°, 785.

Il cerimolibdato acido di ammonio è insolubile in acqua; è solubile negli acidi diluiti; presenta in soluzione le stesse reazioni del sale neutro.

Cerimolibdato di argento.

$Ag_8[Ce(Mo_2O_7)_6]$.

Se ad una soluzione di cerimolibdato neutro (o di cerimolibdato acido) in acido nitrico diluito si aggiunge nitrato di argento in eccesso, si ha un precipitato giallo-aranciato amorfo che contiene argento, cerio e anidride molibdica. Titolando l'argento rimasto in soluzione, si trova che per ogni atomo di cerio sono stati precipitati otto atomi di argento.

Per ottenere il cerimolibdato di argento cristallizzato, si fa digerire a freddo il cerimolibdato di ammonio neutro (o anche quello acido) in una soluzione al 10 % di nitrato di argento. Dopo circa ventiquattro ore, tutto l'ammonio del cerimolibdato è stato sostituito dall'argento. L'analisi venne eseguita sul prodotto seccato a 120° fino a peso costante.

	Calcolato per $Ag_8Ce(Mo_2O_7)_6$	Trovato
Ag	30,52	30,36
CeO_2	6,09	6,23
MoO_3	61,13	61,20

Chimica. — *Sulla reazione del nitroprussiato con alcuni chetoni*[1]. Nota II di Livio Cambi, presentata dal Socio A. Angeli.

In una Nota precedente[2] mi occupai della reazione cromatica che diversi chetoni manifestano col nitroprussiato, in presenza di alcali. Le ricerche comunicate in quella Nota dimostrarono principalmente che i sali complessi colorati che si generano dal nitroprussiato e dai chetoni si scindono facilmente fornendo l'isonitrosochetone che deriva dal chetone impiegato.

Era già noto, per le ricerche sistematiche di Denigés[3] e di Belà von Bittò[4], che soltanto i chetoni contenenti aggruppamenti — CHn — CO —, aventi cioè idrogeno mobile congiunto a carbonio, potevano dare la reazione cromatica del nitroprussiato. La formazione del nitrosochetone dimostrava

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto Tecnico superiore di Milano.

(2) Questi Rendiconti, XXII (1913), I, 376.

(3) Denigés, Bull., *15* (3), 1058.

(4) Belà r. Bittò, Annalen, *267*, 372.

appunto la necessità di tale aggruppamento: doveva avvenire una condensazione fra l'aggruppamento — NO del nitroprussiato ed il carbonio recante l'idrogeno mobile.

Sulla natura del composto complesso così generato non potevo decidere, soprattutto per l'instabilità, in soluzione acquosa, del sale prodotto dall'acetone che avevo tentato di isolare.

Si presentavano due ipotesi: che si formasse direttamente l'aggruppamento dell'isonitrosochetone, o che invece questo si producesse per una scissione secondaria da una cosiddetta isonitramina formatasi nella reazione principale.

Le ricerche che ora comunico vennero dirette a stabilire la natura dei sali prodotti nella reazione su ricordata.

Feci già osservare che dal nitroprussiato in soluzione acquosa insieme al prodotto di condensazione del chetone, per azione dell'alcali presente, si forma anche il ferronitritopentacianuro, il quale, almeno nel caso studiato, non si separa dal composto colorato (1).

Nelle ricerche presenti approfittai dell'osservazione fatta, che in alcool metilico assoluto (2) il nitroprussiato non reagisce, almeno in modo apprezzabile, a freddo con l'alcoolato sodico, sia metilico che etilico. Non si nota alcun cambiamento di colore, nè precipitazione del nitritocianuro che è insolubile in questo solvente (3).

Avendo presente d'altra parte, come è ben noto, che gli alcoolati favoriscono in generale le condensazioni del tipo di quelle cui doveva partecipare il nitroprussiato, feci reagire alcuni chetoni in queste condizioni col prussiato stesso. Infatti nei tre casi studiati, con l'acetofenone, l'acetobromofenone $\left(C_6H_4\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\Br\end{matrix}\right)$, l'acetilacetone, osservai la separazione di un sale avente tutti i caratteri di quelli generati in soluzioni acquose, la cui costituzione, come verrà dimostrato nella parte sperimentale, schematicamente rappresentata, è la seguente:

$$\left[(CN)_5\,\overset{II}{Fe}\,N\!<\!\begin{matrix}C\cdot R_{,}\\ \diagdown\\ O\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\\ \diagup\\ C\cdot CO\cdot R_{,,}\end{matrix}\right]Na_4\ (4).$$

(1) Loc. cit., pag. 377.

(2) Il nitroprussiato sodico mentre si discioglie facilmente nell'alcool metilico assoluto è quasi insolubile nall'alcool etilico assoluto.

(3) L'alcoolato potassico si comporta diversamente, genera un precipitato cristallino, che con tutta probabilità è nitroprussiato potassico.

(4) Ho usato in generale lo schema $\left[(CN)_5\,Fe\,N\!<\!\begin{matrix}C\cdot R_{,}\\ \diagdown\\ OH\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\\ \diagup\\ C\cdot CO\cdot R_{,,}\end{matrix}\right]'''$ perchè appare probabile che l'aggruppamento dell'isonitrosochetone sia trattenuto da valenze secondarie, manifestantesi fra l'atomo di ferro e quello d'azoto ossimico.

Questi sali sono ferrocianuri contenenti per ogni aggruppamento $Fe(CN)_5$ una molecola od un residuo di isonitrosochetone. Nel caso dei due acetofenoni su citati, questi sali infatti si scindono per semplice azione dell'acqua nel sale di sodio dell'isonitrosochetone e nel ferroacquopentacianuro di K. A. Hoffmann :

$$\left[(CN)_5\,Fe\,N\begin{matrix}=CH\,.\,CO\,.\,C_6H_5\\ \diagup\\ \diagdown\\ =O\end{matrix}\right]Na_4 + H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [(CN)_5\,Fe\,H_2O]\,Na_3 + (C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH{:}NO)\,Na\,.$$

Questa reazione in condizioni opportune può procedere in modo pressochè quantitativo: per ogni atomo di ferro si libera una molecola di nitrosochetone.

È noto che nella reazione dei chetoni col nitroprussiato si ha una colorazione diversa a seconda che l'ambiente permanga alcalino o che divenga debolmente acido. Nel caso dell'acetofenone ho isolato il sale che si origina per azione degli acidi diluiti da quello ottenuto direttamente dal nitroprussiato, ad esso spetta la formola

$$[(CN)_5\,Fe\,C_8H_7NO_2]\,Na_3\,.$$

Abbiamo cioè la trasformazione seguente:

$$\left[(CN)_5\,\overset{II}{Fe}\,N\begin{matrix}=CH\,.\,CO\,.\,C_6H_5\\ \diagup\\ \diagdown\\ =O\end{matrix}\right]'''' \underset{OH'}{\overset{H^{\cdot}}{\rightleftarrows}} \left[(CN)_5\,\overset{II}{Fe}\,N\begin{matrix}=CH\,.\,CO\,.\,C_6H_5\\ \diagup\\ \diagdown\\ -OH\end{matrix}\right]'''.$$

rosso-violetto — azzurro

Il prodotto di condensazione diretta del nitroprussiato con i chetoni appartiene quindi alla serie di quei ferrocianuri contenuti, nell'ione complesso, un anione diverso in luogo di uno dei radicali $-CN$, come ad es.:

$$[(CN)_5\,Fe\,OH]\,Na_4\,(^1)\ ;\ [(CN)_5\,Fe\,NO_2]\,Na_4\ ;\ [(CN)_5\,Fe\,As\,O_2]\,Na_4\,.$$

Il sale acido invece che ho ricordato si aggruppa a quei ferrocianuri contenenti in luogo di un gruppo $-CN$ una molecola cosiddetta neutra, ad esempio:

$$[(CN)_5\,Fe\,H_2O]\,Na_3\ ;\ [(CN)_5\,Fe\,NH_3]\,Na_3 \text{ ecc.}$$

(1) Come osserva A. Werner (Neure Anschaungen III Auf. 1913, pag. 172) è assai probabile che l'acquoferrocianuro $[H_2O\,Fe(CN)_5]Na_3$ in soluzione alcalina dia luogo allo idroxosale qui indicato.

La reazione complessiva del nitroprussiato con i chetoni in presenza di alcoolato si può adunque rappresentare con lo schema seguente:

$$\left[(CN)_5 \overset{III}{Fe} NO\right]'' + CH_3 . CO . C_6H_5 + 2CH_3O' =$$

$$= \left[(CN)_5 \overset{II}{Fe} N\begin{matrix} \diagup CH . CO . C_6H_5 \\ \diagdown O \end{matrix}\right]'''' + 2CH_3 . OH \ (^1).$$

Non è possibile stabilire per ora quali siano le reazioni intermedie, certo tale condensazione richiama da un lato quelle dei nitriti alcoolici con gli stessi chetoni in presenza di alcoolato, dall'altro quelle che i veri nitrosoderivati organici possono fornire con diversi composti aventi pure idrogeno mobile congiunto a carbonio (²).

Parte sperimentale.

Nelle ricerche che comunico venne adoperato il nitroprussiato sodico parzialmente disidratato (³), ottenuto riscaldando il sale cristallino in stufa a 115°. Debbo però aggiungere che nel caso dell'acetofenone e dell'acetobromofenone per confronto ho usato anche il sale cristallizzato asciugato semplicemente a 100° e che questo mi fornì gli stessi risultati dell'altro.

L'acetofenone usato in queste ricerche bolliva a 200-202° a pressione ordinaria. L'acetobromofenone ($C_6H_4Br . CO . CH_3$) venne preparato dal cloruro di acetile e dal bromobenzolo, seguendo le indicazioni di Schweitzer (⁴), purificato dall'alcool fondeva a 54° (52° Schweitzer). L'acetilacetone del commercio rettificato bolliva a 135-7°.

Acetofenone. — Aggiungendo ad una soluzione di nitroprussiato in alcool metilico assoluto contenente acetofenone, raffreddando a 0°, una soluzione di alcoolato sodico metilico od etilico, si inizia dopo breve tempo la precipitazione di un prodotto in forma di polvere colorata in rosso-scuro. Dopo 2 o 3 ore, sempre mantenendo a 0°, la precipitazione è al termine.

Il prodotto così ottenuto venne separato filtrando alla pompa, in atmosfera secca, venne lavato ripetutamente con alcool metilico assoluto, ed infine

(¹) Questo schema è analogo a quello della trasformazione del nitroprussiato in nitritocianuro:

$$[(CN)_5 \overset{III}{Fe} NO]'' + 2OH' = [(CN)_5 \overset{II}{Fe} NO_2]'''' + H_2O$$

(²) F. Sachs, Berichte *37*, 2341.

(³) Come è noto il nitroprussiato $Na_3Fe(CN)_5NO . 2H_2O$ a 100° trattiene l'acqua di cristallizzazione. Il prodotto da me usato aveva perduto all'incirca il 50 % dell'acqua contenuta; il riscaldamento non venne prolungato, perchè si manifestava in modo sensibile una decomposizione del sale.

(⁴) Berichte, *24*, 550.

con etere assoluto e posto nel vuoto su ac. solforico e potassa fusa. Tenuto nel vuoto per 48 ore circa all'analisi fornì i risultati seguenti:

	Trovato °/°			Calcol. per $\left[\begin{matrix}Fe(CN)_5\\C_8H_6O_2N\end{matrix}\right]Na_4 . H_2O$
	I	II	III	
Na	20,60	20,28	20,70	20,72
Fe	12,92	12,99	12,56	12,57
N	19,06	18,74	18,90	18,93
C	—	—	35,56	35,14
H	—	—	1,95	1,81

Le analisi I riguardano il sale prodotto usando i rapporti:
1 Mol. nitroprussiato : 0,5 Mol. acetofenone : 1 Mol. alcoolato. Le II:
1 Mol. » : 1 Mol. » : 2 Mol. » . Le III:
1 Mol. » : 1 Mol. » : 3 Mol. » .

Variando quindi i rapporti dei tre reattivi si ottenne sempre lo stesso prodotto dal rapporto 1 Fe : 6 N : 4 Na, ed in cui dobbiamo pure ammettere il rapporto 1 Fe : 1 $CH_3 . CO . C_6H_5$.

Le condizioni nelle quali si può preparare questo sale sono: gr. 3,5 di nitroprussiato in circa 60 cc. di alcool metilico assoluto, gr. 1,5 di acetofenone e gr. 0,6 di sodio disciolto ia 25-30 cc. di alcool metilico od etilico assoluto. La reazione è opportuno compierla a 0°.

Nel sale da me analizzato ho dovuto ammettere una molecola d'acqua che si elimina difficilmente: con il riscaldamento il sale si decompone ed anche in essicatore a lungo si altera.

Questo sale si presenta in polvere rosso-viva, deliquescente, solubilissimo in acqua, la soluzione è colorata in rosso-violaceo intenso. Esso è insolubile negli alcooli metilico ed etilico assoluti, si discioglie nell'alcool metilico acquoso (contenente anche piccole percentuali di acqua).

Le soluzioni acquose con i sali ferrici dànno un precipitato azzurro-scuro, con quelli ferrosi violetto, con i sali rameici un precipitato pure violetto.

Il sale rameico venne precipitato versando, in un eccesso di soluzione di solfato di rame, una soluzione del sale appena preparata in acqua fredda a 0°. Venne raccolto su filtro, lavato, e seccato nel vuoto a peso costante. Aveva la composizione seguente:

	Trovato °/o	Calcol. per $\left(\begin{matrix}FeCN)_5\\C_8H_6O_2N\end{matrix}\right)Cu_2$
Cu	27,65	27,58
Fe	12,19	12,10

Le soluzioni acquoso-alcooliche del sale sodico perdono lentamente il loro colore per assumere quello giallo-scuro, e contemporaneamente si separa da esse uno strato acquoso denso che contiene disciolto un ferrocianuro.

Lo strato acquoso così separatosi venne raccolto, disciolto in acqua e riprecipitato con alcool: venne infine disseccato nel vuoto. Ottenni così un sale in forma di granuli gialli ed in esso ho riconosciuto, in tutte le sue proprietà caratteristiche, il ferroacquopentacianuro. A conferma l'analisi fornì i risultati seguenti:

	Trovato %	Calcolato per $Na_3Fe(CN)_5K_2O$
Fe	20,00	20,46
N	25,17	25,66

Abbiamo cioè il rapporto 1 Fe : 5 N.

La soluzione acquoso alcoolica da cui si è separato il pentacianuro contiene il sale sodio dell'isonitrosoacetofenone, infatti svaporato a freddo l'alcool, con ac. solforico diluito si precipita il nitrosochetone pressochè puro, fonde a 126°.

Una scissione analoga il sale violetto subisce anche lasciato a sè a lungo in atmosfera umida trasformandosi in una massa pastosa cristallina, giallo-verde (1). Questa ripresa con acqua acidulata per ac. acetico dà una soluzione giallo-scura, in cui facilmente si riconosce il pentacianuro, ed un residuo di isonitrosochetone.

Il rendimento in isonitrosochetone in queste varie scissioni fu di circa l'80 % del teorico.

In soluzioni acquose il colore del sale violetto non scompare completamente, anche a lungo, si deve raggiungere uno stato d'equilibrio fra le due reazioni:

$$\left[\begin{matrix}Fe(CN)_5\\C_8H_6NO_2\end{matrix}\right]''' + H_2O \rightleftarrows \left[\begin{matrix}Fe(CN)_5\\H_2O\end{matrix}\right]'' + C_8H_6NO_2'.$$

Infatti aggiungendo ad una soluzione di pentacianuro (giallo-scura) una soluzione del sale sodico del nitrosoacetofenone (gialla), gradatamente col tempo si manifesta la colorazione violetta caratteristica, più o menò intensa a seconda delle concentrazioni dei due reattivi.

Il *sale acido* venne preparato aggiungendo ad una soluzione, in alcool metilico contenente circa il 10 % di acqua, del sale $\left[\begin{matrix}Fe(CN)_5\\C_8H_6NO_2\end{matrix}\right]Na_4$ la quantità equivalente di ac. solforico od acetico diluiti in alcool metilico assoluto e raffreddando a 0°. La soluzione intensamente azzurra venne filtrata,

(1) Indubbiamente costituita dai due sali cristallizzati $Na_2Fe(CN)_5H_2O \cdot 7H_2O$ $NaON{:}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

sempre raffreddando, e dopo precipitata con etere. Ottenni così una polvere violetta che si discioglie in acqua col caratteristico colore azzurro: venne ridisciolta in alcool metilico al 90 % e riprecipitata con etere e seccata nel vuoto: dopo 48 ore aveva la seguente composizione:

	Trovato %		Calcolato per $\left[\begin{matrix}Fe(CN)_5\\C_8H_7O_2N\end{matrix}\right]Na_3$
	I	II	
Na	16.95	—	17,08
Fe	14.37	13,54	13,82
N	—	20,34	20,81

Le analisi I e II riguardano due diverse preparazioni del sale, nel quale troviamo adunque i rapporti 3 Na : Fe : 6 N. Esso è insolubile in alcool metilico assolulo, deliquescente, solubilissimo in acqua. Ha i caratteri dei ferrocianuri: non svolge iodo dalle soluzioni di ioduro potassico. All'aria umida si decompone lentamente assumendo colore giallo-verde: allora ripreso con acqua lascia un residuo di isonitrosochetone e in soluzione passa il ferropentacianuro.

Acetobromofenone. — Ho esteso la reazione del nitroprussiato a questo chetone per il fatto che in alcuni saggi preliminari il suo isonitrosoderivato si mostrò assai meno solubile nell'acqua, specie acidulata, del derivato dell'acetofenone e potevo così studiare più agevolmente l'andamento quantitativo della decomposizione del sale sodico violetto.

La reazione col nitroprussiato, nelle stesse condizioni descritte, procede con questo chetone in modo del tutto simile all'acetofenone. Il sale ottenuto ha pure caratteri del tutto simili a quello su descritto. Tenuto nel vuoto come l'analogo precedente fornì all'analisi le cifre seguenti:

	Trovato %			Calcol. per $\left(\begin{matrix}Fe(CN)_5\\C_8H_5BrNO_2\end{matrix}\right)Na_4 . CH_3OH$
	I	II	III	
Na	16,90	—	17,61	17,13
Fe	10,17	10,08	10,46	10,40
N	15,33	15,58	15,39	15,65
C	—	30,68	—	31,29
H	—	1,97	—	1,68

I risultati analitici portano ad ammettere come probabile la presenza di una molecola di alcool metilico.

Questo sale si decompone in soluzione acquosa in modo simile al precedente: ottenni anche da esso l'acquopentacianuro. La decomposizione del sale si pone pure in evidenza impastandolo con poca acqua, dopo breve tempo si ottiene una massa cristallina giallo-verde che, ripresa con acqua acidulata per acido debole, dà un residuo insolubile bianco-giallognolo di isonitroso-

bromoacetofenone ed in soluzione passa l'acquoferrocianuro. Il nitrosocomposto venne raccolto su filtro, lavato, fino ad eliminazione del ferrocianuro, con acqua acida per ac. acetico e seccato nel vuoto su ac. solforico e potassa. Ottenni in due scissioni usando rispettivamente gr. 1,15 e gr. 2,10 di sale, un rendimento dell'87 % e dell'89 % del teorico. Il prodotto ottenuto ha tutti i caratteri degli isonitrosochetoni, fonde decomponendosi a 162-4°: è solubile in alcool, poco solubile nell'etere, poco solubile in acqua. All'analisi dimostrò la composizione seguente:

	Trovato %	Calcolato per $C_6H_4Br.CO.CH_2.NO$
N	5,84	6,14
Br	34,66	35,07

Il sale violetto dell'acetobromofenone trattato con acidi deboli, in soluzione acquosa, assume anch'esso il colore azzurro, ma questo s'attenua lentamente rendendosi manifesta la decomposizione anche con la separazione dell'isonitrosochetone in minuti cristalli.

Acelilacetone. — Scelsi questo chetone alifatico data la notevole sensibilità della sua reazione col nitroprussiato e quindi la probabilità che la reazione procedesse, anche in ambiente alcoolico, con grande rapidità, per modo che si potessero fuorviare reazioni secondarie.

La reazione venne condotta nel modo su descritto, impiegando etilato sodico. Si separa un prodotto pastoso che si raccoglie con difficoltà: lavato, seccato nel vuoto e polverizzato si presenta di colore rossastro-scuro. È deliquescente, solubilissimo in acqua con colore rosso che con gli acidi deboli volge al rosso-violetto. Dà con i sali ferrici colorazione verde-azzurra, con quelli ferrosi precipitato rosso-scuro, con i sali rameici un precipitato pure rosso scuro.

Le analisi diedero i risultati seguenti:

	Trovato %		Calcolato per $\left[\begin{matrix}Fe(CN)_5 \\ C_5H_6O_3N\end{matrix}\right]Na_4$ %
	I	II	
Na	22,93	23,13	22,66
Fe	14,09	13,75	13,75
N	20,13	20,83	20,71

Questo sale però in soluzione neutra si presenta alquanto stabile, ma in soluzione alcalina perde rapidamente il color rosso e si manifesta una decomposizione anche del ferropentacianuro. Il liquido alcalino venne acidificato con ac. solforico ed estratto con etere. Questo lasciò un residuo che conteneva ac. acetico ed isonitrosoacetone. L'isonitrosoacetone ricristallizzato fondeva a 68°. Evidentemente l'azione dell'alcali induce la decomposizione

dell'isonitrosoacetilacetone, contenuto nel sale complesso colorato, in acido acetico ed isonitrosoacetone (1).

Riassumendo i caratteri dei composti che ho su descritti, osserverò che la molecola d'acqua trattenuta tenacemente a freddo dal sale dell'acetofenone e quella dell'alcool metilico con probabilità presente nel sale del bromoacetofenone indurrebbero a pensare che queste entrino nella costituzione del sale complesso colorato. Come se nella salificazione del pentacianuro $Na_3\left[\begin{matrix}C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH:NOH\\Fe(CN)_5\end{matrix}\right]$ fosse trattenuta un'intera molecola d'alcali e d'alcoolato senza eliminazione dell'acqua e dell'alcool metilico. Ma d'altra parte abbiamo il sale rameico che risponde bene alla composizione anidra $Cu_2\left[\begin{matrix}C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH:NO\\Fe(CN_5)\end{matrix}\right]$ e così pure il sale sodico ottenuto dall'acetilacetone. Giova ricordare che nel nitroprussiato ad es. le due molecole di acqua sono trattenute anche a 100°.

Riguardo alla grande solubilità in acqua di questi sali, osserverò che essa trova riscontro nella solubilità pure notevolissima che hanno numerosi pentacianuri del ferro. Anche la decomponibilità con acqua richiama la dissociazione più o meno spiccata che alcuni pentacianuri possono subire;

ad es.: $\left[\begin{matrix}Fe(CN)_5\\H_2O\end{matrix}\right]''' + NH_3 \rightleftarrows \left[\begin{matrix}Fe(CN)_5\\NH_3\end{matrix}\right]''' + H_2O\,.$

Noterò infine che il colore dei ferrocianuri che ho descritti, si differenzia da quello dei ferropentacianuri che è generalmente giallo od aranciato; ma ricorderò ancora che i sali complessi ferrosi delle diossime studiati da Tschugaeff (2) sono colorati in rosso-porpora o rosso-violetto, ed io ho osservato che anche i sali ferrosi degl'isonitrosochetoni hanno in soluzione un colore simile.

Le reazioni che ho esposte possono spiegarci come anche composti di natura assai diversa dai chetoni e dalle aldeidi possano fornire reazioni cromatiche intense col nitroprussiato, come ad es. alcuni indoli ed il nitrometano. Sono infatti sostanze che possono fornire isonitrosoderivati e quindi costituire un'ione complesso analogo a quello ottenuto da alcuni chetoni.

(1) Analogamente a quanto avviene per l'acetilacetone che si decompone in acido acetico ed acetone per azione degli alcali.

(2) Zeit. Anorg. Chem., 16, 158.

Chimica. — *Ossidazioni con bromo sotto l'azione della luce* [1]. Nota di R. Ciusa e A. Piergallini, presentata dal Socio G Ciamician.

H. v. Pechmann [2] per ossidazione del metiletilglicole con acqua di bromo alla luce ottenne l'acetilpropionile; recentemente G. Ciamician e P. Silber [3], e R. Ciusa e A. Milani [4] si servirono della stessa reazione per trasformare il dimetilglicole in diacetile. Pechmann nel suo lavoro accenna inoltre che anche l'acido tartarico e l'idrobenzoino si comportano analogamente: a noi parve perciò non privo d'interesse riprendere lo studio della reazione estendendola ad altri corpi ossidrilati [5].

Come era da prevedersi, e come è già noto in parte anche per le ricerche analoghe di Benrath [6], la luce ha un'influenza notevolissima sull'andamento della reazione, nel senso che al buio il bromo non ha alcuna azione, oppure la ha assai piccola. Per l'acido citrico si ha che la formazione del pentabromoacetone al buio avviene in piccolissima quantità e solo dopo un certo tempo, mentre avviene istantaneamente appena si fa arrivare un raggio di luce solare sul miscuglio della reazione (vedi più avanti). In tutti i casi il bromo fu fatto agire in soluzione acquosa in bottiglie di vetro bianco chiusi con turacciolo smerigliato: contemporaneamente si è fatto sempre la prova al buio mettendo accanto al recipiente di vetro bianco un altro identico coperto con carta nera.

Le esperienze furono eseguite nei mesi di giugno e luglio.

Acido lattico.

Gr. 9 di ac. lattico (una mol.) sciolti in 640 ccm. di acqua di bromo al 2,5 % (una mol.) furono esposti alla luce per una giornata. Al miscuglio della reazione, leggermente giallognolo per bromo ancora presente, si aggiunge successivamente anidride solforosa, acetato sodico e fenilidrazina: precipitò immediatamente il fenilidrazone dell'acido piruvico. Cristallizzato dall'alcool fonde a 182-183°

$CH_3 . C(:N_2HC_6H_5)COOH$ Calc. N:15,73 ; Trov. N:16,07 .

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

[2] H. v. Pechmann Berichte, XXIII, 2427.

[3] Rend. R. Acc. Lincei, XX, 1°. 716.

[4] Rend. R. Acc. Lincei, XXII, 2°, 684.

[5] Vedi R. Ciusa e A. Milani, loc. cit. pag. 682.

[6] Liebigs Annalen, *382*, 222.

L'acido lattico viene ossidato quindi dal bromo alla luce secondo la equazione

$$CH_3\,CHOH\,COOH + Br_2 = 2\,H\,Br + CH_3\,CO\,COOH\,.$$

In una seconda esperienza gr. 25,5 di acido lattico furono sciolti in 1900 ccm. di acqua di bromo al 2,5 %, ed il miscuglio esposto alla luce. Dopo 24 ore si prelevarono 100 ccm. (corrispondenti a gr. 1,34 di acido lattico) e si precipita l'ac. piruvico formatosi sotto forma di idrazone. Il precipitato seccato su ac. solforico pesava gr. 0.5 invece di gr. 2,17 : acido lattico ossidato ad acido piruvico il 23,0 %. Dopo altre 24 ore si prelevarono altri 100 ccm. ed il fenilidrazone dell'ac. piruvico ottenuto dopo il solito trattamento pesava gr. 0,75; che corrisponde all'ossidazione del 34,56 % di ac. lattico ossidato: il liquido della reazione era completamente scolorato e non conteneva più bromo.

La prova fu ripetuta al buio, esponendo alla luce del sole l'ac. lattico (una mol.) sciolto nell'acqua di bromo (una mol.) in una boccia coperta da carta nera. Dopo 30 ore circa di esposizione, il miscuglio della reazione trattato come sopra non dà con fenilidrazina alcun precipitato.

Acido tartarico.

Gr. 24 di ac. tartarico (una mol.) sciolti in 1950 ccm. di acqua di bromo al 2 ½ % (2 mol.) furono esposti alla luce per 5 ore: si notò sviluppo di gas.

Allontanato l'eccesso di bromo con SO_2, dopo aggiunta di acetato sodico si ebbe con fenilidrazina un precipitato giallo aranciato voluminoso. Questo precipitato venne messo a digerire a 50-60° con alcool: una piccola parte rimase indisciolta.

Dalla soluzione cristallizza per raffreddamento il diidrazone dell'acido formilgliossilico fondente a 209°.

$COOH\,.\,C(:N_2HC_6H_5)\,.\,C(:N_2HC_6H_5)H$ Calc. N:19,85 ; Trov. N:19,88 .

La parte rimasta indisciolta è il sale sodico del diidrazone dell'acido formilpiruvico, formatosi evidentemente per azione dell'eccesso di acetato sodico. Sciolto in acqua fornì per aggiunta di acido solforico diluito l'acido libero fondente a 209°.

In una seconda esperienza furono esposte due bottiglie contenenti ciascuno 12 gr. di acido tartarico (1 mol.) sciolti in 1000 ccm. di acqua di bromo al 2 ½ % (2 mol.): una delle bottiglie era coperta di carta nera. Dal liquido che subì l'azione della luce si ebbe dopo il solito trattamento un precipitato giallo del diidrazone dell'ac. formilgliossilico pesante gr. 5. Non si ebbe invece alcun precipitato dal liquido al buio.

Alla luce il bromo in soluzione acquosa ossida quindi l'ac. tartarico ad acido formilgliossilico con eliminazione di anidride carbonica.

$$COOH . CHOH . CHOH . COOH + 2Br_2 = 4HBr + CO_2 + COOH . CO . CO . H . (^1).$$

Anche G. Ciamician e P. Silber ottengono nell'autossidazione dell'acido tartarico alla luce dopo trattamento con fenilidrazina la stessa sostanza (²). Non siamo invece riusciti ad avere neanche in piccola quantità l'idrazone dell'ac. gliossilico che, secondo Renrath (³), si ottiene in grande quantità per ossidazione fotochimica dell'acido tartarico con bromo. La differenza è dovuta certamente alla differente durata dell'esposizione.

Acido mandelico.

Gr. 17 di acido mandelico (una mol.) sciolti in 720 ccm. di acqua di bromo al 2 ½ % (una mol.) furono esposti alla luce. Dopo circa 6 ore tutto il bromo era scomparso. Aprendo la bottiglia si notò pressione gassosa ed odore di aldeide benzoica. Il liquido per raffreddamento lasciò depositare una sostanza cristallina bianca fondente a 121°: *ac. benzoico.*

Il liquido filtrato dall'ac. benzoico fu trattato con acetato sodico ed acetato di fenilidrazina, col che si ottenne un abbondante precipitato giallognolo: il precipitato filtrato e lavato fu fatto digerire con carbonato sodico.

La parte indisciolta era formata dal fenilidrazone della benzaldeide (fototropo, P. F. 155°). Dal liquido filtrato si ebbe per aggiunta di acido solforico diluito un precipitato giallognolo, che cristallizzato dall'alcool fuse a 176° come il fenilidrazone dell'acido fenilgliossilico.

$C_6H_5C(:N_2HC_6H_5)COOH$ Calc. N:11,66; Trov. N:11,80.

In una seconda esperienza si esposero alla luce due bottiglie contenenti ciascuna gr. 43 di ac. mandelico (una mol.) sciolti in 1950 ccm. di acqua di bromo al 2 ½ % (una mol.).

Una bottiglia era coperta da carta nera. Dopo 5 ore d'insolazione i due liquidi furono sottoposti allo stesso trattamento. Dalla prova al buio si ebbe pochissimo acido benzoico (quantità non pesabile) gr. 8,25 di fenilidrazone della benzaldeide e gr. 8,75 di fenilidrazone dell'ac. fenilgliossilico. Da quella

(¹) L'emi-aldeide dell'acido tartronico, come anche l'acido ossi piruvico, possono dar luogo con fenilidrazina allo stesso osazone da noi ottenuto.

(²) Berichte, XLVI, 1558.

(³) Loc. cit.

alla luce si ebbero invece 12 gr. di ac. benzoico, gr. 6 di fenilidrazone dell'aldeide benzoica e gr. 14 del fenilidrazone dell'ac. fenilgliossilico.

Prodotto ottenuto		alla luce	al buio
Acido benzoico	gr.	12	Piccola quantità
Benzalfenilidrazone	»	6	8,25
Fenilidrazone dell'ac. fenilgliossilico	»	14	8,75

L'influenza della luce nell'azione ossidante del bromo è evidente: l'acido mandelico per azione del bromo in soluzione acquosa vien ossidato ad acido fenilgliossilico alla luce più che al buio: alla luce è pure assai più intensa l'eliminazione dell'anidride carbonica dall'ac. fenilgliossilico e l'ossidazione dell'aldeide così formatasi ad ac. benzoico.

Glicerina.

Gr. 15 di glicerina (una mol.) sciolti in 1000 ccm. di acqua di bromo al $2\frac{1}{2}\%$ (1 mol.) furono esposti alla luce per 5 ore.

Il liquido trattato prima con anidride solforosa e successivamente con acetato sodico ed acetato di fenilidrazina dettero, tenendo il miscuglio a 50-60°, un precipitato giallo-arancio che cristallizzato da un miscuglio di ligroino e benzolo fuse a 134° come l'osazone del gliceroso.

$C_{15}H_{16}ON_4$ Calc. N:20,89 ; Trov. N:20,85

Dalla prova al buio non si ebbe alcun precipitato con acetato di fenilidrazina.

La glicerina vien quindi ossidata sotto l'azione della luce, dal bromo in soluzione acquosa, a gliceroso.

Prima dell'aggiunta della fenilidrazina il liquido dà tutte le reazioni degli zuccheri.

Mannite.

Gr. 14,2 di mannite sciolti in 500 ccm. di acqua di bromo al $2\frac{1}{2}\%$ (1 mol.) furono esposti alla luce per 7 ore. Allontanato il bromo in eccesso con anidride solforosa si aggiunse acetato sodico e acetato di fenilidrazina. Dal miscuglio della reazione tenuto a b. m. si separò lentamente una sostanza giallognola che seccata su acido solforico e cristallizzata dall'alcool fuse a 205-206°, come l'osazone del mannosio.

$C_{18}H_{22}O_4N_4$ Calc. N:15,64 ; Trov. N:15,70

Anche dalla prova al buio si ottenne un liquido che, come quello che aveva subìto l'azione della luce, mostra, dopo aggiunta di anidride solforosa e neutralizzazione con alcali, le reazioni degli zuccheri, ma in grado molto

minore. Dal liquido esposto alla luce si ebbero gr. 0,7 di osazone, dalla prova al buio gr. 0,15.

Acido citrico.

Secondo Cloëz (1) il bromo non agisce sull'ac. citrico anche dopo una insolazione di parecchi mesi. Il cloro invece fatto passare sulla soluzione acquosa d'acido citrico alla luce diretta del sole dà origine a percloroacetone. Come abbiamo trovato noi anche il bromo agisce in modo analogo.

Gr. 30 di ac. citrico (1 mol.) vennero sciolti in 1000 ccm. di acqua di bromo al 2,5 % (1 mol.). La soluzione appena colpita da un raggio di sole s'intorbida immediatamente per la formazione di un composto cristallino bianco.

Dopo 24 ore si allontana il bromo con anidride solforosa, ed i cristalli formatesi vengono filtrati e cristallizzati ripetutamente dall'alcool leggermente diluito 80-85 %. All'analisi si ebbero dei numeri che concordano con quelli richiesti dal pentabromo-acetone.

$CHOBr_5$ Calc. Br: 88,29 ; Trov. 88,87 .

Fonde a 75°, il perbromoacetone fonde a 110°.

Se la soluzione dell'ac. citrico in acqua di bromo si prepara e si conserva al buio non si osserva alcuna azione: basta però esporre alla luce tale soluzione perchè si abbia immediatamente la precipitazione del pentabromoacetone. Solamente, dopo molto tempo (due mesi circa), cominciano a separarsi dalla soluzione tenuta al buio dei cristalli di pentabromoacetone.

Queste ricerche saranno continuate.

Mineralogia. — *Sulla vera natura della miersite e della cuprojodargirite.* Nota III di E. Quercigh, presentata dal Socio G. Struever.

In seguito alle ricerche termiche ed ottiche, di cui ho reso conto nelle precedenti Note I e II (2), espongo qui le rimanenti esperienze eseguite sull'argomento, e le conclusioni che dal loro complesso si sono venute delineando.

4) *Esperienze sulla sintesi della miersite.*

Siccome nel giacimento di Broken Hill la miersite, rinvenuta da Spencer, non può essersi formata per fusione, ho cercato di avvicinarmi alle probabili condizioni naturali della sua formazione, ricorrendo, nei primi tentativi di sintesi, alla via idrotermale.

(1) J. *1861*, 370, vedi anche Benrath, loc. cit.

(2) Rend. Acc. Lincei XXIII (1914) 1° sem., pag. 446 e 711.

A tale scopo, riscaldai per circa 90 ore, in autoclave a 300°, un miscuglio, a parti eguali, di due minerali comuni di rame e d'argento, la calcosina e l'argentite, finamente polverizzati, con una soluzione concentrata di ioduro potassico. Ottenni in tal modo, frammisti alla maggior parte dei materiali posti a reagire rimasti inalterati, dei minutissimi cristallini biancastri, uno dei quali potè essere portato al goniometro e si manifestò della forma di una piramide esagonale combinata col pedione negativo; potei misurare tanto l'angolo di due facce di piramide, quanto quello di una di esse col pedione, ed ottenni i seguenti valori, i quali non lasciano alcun dubbio che si tratti di iodirite:

angoli	misurati	calcolati colle costanti di Zepharovich a : c = 1 : 0.81960
$(20\bar{2}1):(02\bar{2}1)$	52° 19′	52° 28 ½′
$(000\bar{1}):(20\bar{2}1)$	117 40	117 51

Essi presentano una combinazione assai semplice, simile a quella osservata da Seligmann nei cristalli di Dernbach (Nassau) (1), colla differenza che in questi ultimi le facce alterne possedevano sviluppo molto diverso, fatto, questo, che non si verifica nei miei.

Eseguendo l'esperienza colle stesse sostanze, ma tenendo l'autoclave a 185° per 150 ore, ottenni due minerali sintetici: la covellina e la jodirite.

La covellina, Cu S, si presenta in lamine bellissime a contorno esagonale, del diametro massimo di circa 4 mm., con colore azzurro cupo e riflessi metallici violacei; al microscopio restano opache; riscaldate in tubetto chiuso, dànno, a differenza della calcosina, un sublimato di zolfo. Questo minerale, ottenuto sinteticamente già da Knop (2), da Doelter (3), da Weinschenk (4), non era ancora stato riprodotto nelle condizioni suesposte; alla sua formazione non può essere estranea la presenza dell'argentite e dell'ioduro potassico, poichè, ripetendo l'esperienza nelle stesse condizioni, ma escludendo questi due componenti, la covellina non si forma.

La iodirite formatasi si presenta in cristalli prismatici esilissimi, lunghi fino ad 1 mm., nei quali, generalmente, non si possono riconoscere altre facce che quelle del prisma $\{10\bar{1}0\}$; in un individuo potei misurare approssimativamente anche le facce terminali, e stabilire così, che rappresentava la combinazione del prisma esagonale colle piramidi $\{30\bar{3}4\}$ e $\{40\bar{4}1\}$ e col pedione, come si vede dai valori seguenti:

angoli	misurati	calcolati come sopra
$(10\bar{1}0):(01\bar{1}0)$	60° 15′	60° 0′
$(0001):(30\bar{3}4)$	35 7	35 22
$(0001):(40\bar{4}1)$	76 19	75 12

(1) G. Seligmann, Zeitschr. f. Kryst. *6* (1882) 230.
(2) Knop., N. Jahrb. (1861) 533.
(3) Doelter, Zeitschr f. Kryst *11* (1886) 35.
(4) Weinschenk, Zeitschr. f. Kryst *17* (1890) 497.

Non avendo, però, con le esperienze riferite, potuto ottenere la miersite, ricorsi alla cristallizzazione di soluzioni concentrate, calde, di Cu I ed Ag I in acido iodidrico. Ottenni, così, dei cristalli tetraedrici, di mm. 3-5 di lato, costituiti da minutissimi individui pure tetraedrici, di color giallo chiaro ambrato, splendore tra adamantino e resinoso, monorifrangenti, fragili, simili a quelli ottenuti da Gossner (1) evaporando lentamente le soluzioni di Cu I in H I. L'analisi quantitativa dimostrò, però, che essi contenevano quasi il 24 % in peso di Ag I, quantunque i singoli cristalli mi si mostrassero al microscopio perfettamente omogenei ed isotropi. Avuta, così, una conferma della solubilità, allo stato solido, dell'Ag I nel Cu I, e trovato il metodo di ottenere tali soluzioni solide ben cristallizzate, sottoposi alla cristallizzazione frazionata, in essiccatore a vuoto, su potassa, una soluzione satura di quantità eguali di Cu I ed Ag I, in H I, separando di tanto in tanto ad intervalli regolari di tempo, le singole porzioni depositate. I risultati ottenuti sono i seguenti:

1ª porzione. È formata da aggregati tetraedrici, molto compatti, di 4-6 mm. di lato, che sono costituiti da piccoli tetraedri in associazione rigorosamente parallela, tanto che portati direttamente al goniometro dànno immagini bellissime, come se si trattasse di un unico individuo; misurato, infatti, un angolo fra due facce adiacenti, ottenni il valore di 109° 27′, mentre il teorico, come si sa, è di 109° 28′. Questi cristalli hanno colore giallo chiaro, ambrato, e lucentezza resinoso-adamantina; i frammenti esaminati a nicols incrociati appaiono privi di elementi birifrangenti; fusi al microscopio, nel raffreddamento, cristallizzano dapprima otticamente isotropi: in seguito manifestano, a circa 390°, un istante di netta birifrangenza, per ritornare subito monorifrangenti. L'analisi quantitativa di alcuni individui scelti fra i migliori diede un contenuto medio del 6, 91 % in peso di Ag I.

2ª porzione. È costituita da tetraedri, piccoli ma bellissimi (lato mm. 0.2 — 0.4), completamente monorifrangenti, con proprietà simili a quelle dei precedenti; fusi, però, non manifestano nè durante il raffreddamento, nè durante il riscaldamento susseguente, alcun indizio di birifrangenza. L'analisi diede 11.20 % di Ag I (peso).

3ª porzione. Essendosi verificata la cristallizzazione un po' più rapidamente, si osservano, fra i cristalli tetraedrici soliti, dei cristallini prismatici, birifrangenti, di iodirite; ed essendo difficile la loro separazione, ne fu trascurata l'analisi.

4ª porzione. Cristallini tetraedrici bellissimi, monorifrangenti, di color giallo canario; fusi al microscopio dànno una massa che si mantiene perfettamente isotropa fino a temperatura ordinaria. L'analisi diede il 62.8 % di Ag I in peso.

(1) Zeitschr. f. Krist., XXXVIII (1904), 131.

5ª *porzione*. Cristalli tetraedrici simili ai precedenti, monorifrangenti; qualche raro individuo porta attaccato un microscopico cristallino birifrangente: la quantità di iodirite che in tal modo si trova presente accanto alla soluzione solida, deve, però, per quanto ad occhio si può apprezzare grossolanamente, essere inferiore all' 1 %. Fondendo al microscopio questi cristalli, si osserva che nel raffreddamento a 147° si manifestano molti punti birifrangenti, similmente, ma in proporzione maggiore, a quanto accade per le miscele 8 Ag I + 2 Cu I.

L'analisi diede l'88.54 % di Ag I in peso.

6ª *porzione*. Questo prodotto non si presenta nè bello nè omogeneo; vi si osservano, frammisti ai soliti cristalli tetraedici, molti prismi birifrangenti di iodirite, forse perchè fu raggiunto il limite di saturazione delle soluzioni solide di Ag I in Cu I, come farebbe credere la presenza di qualche piccolo individuo di iodirite attaccato ai cristalli della porzione precedente.

Risulta, ad ogni modo, dall'analisi della 5ª porzione, che la miersite di Spencer, analizzata da Prior non aveva, con tutta probabilità, la composizione limite di questa serie di soluzioni solide, poichè il limite di solubilità di Ag I in Cu I a temperatura ordinaria sembra superiore all'80 % molec. di Ag I (miersite di Spencer) e non dev'essere molto lontano dall'88.5 % in peso, corrispondente all'86 % molec. circa.

A proposito della possibilità di ottenere queste soluzioni solide cristallizzate in individui distinti, ricorderò qui che anche per cristallizzazione diretta delle masse fuse non dovrebbe esser difficile di ottenerli, poichè, estraendo rapidamente il tubetto della pinza termoelettrica della massa fusa al 60 % Cu I, ebbi ad osservare che un cristallo si era abbozzato alla sua estremità; aveva l'aspetto, per quanto incompleto di un rombododecaedro, il che fu confermato dalle misure. Quantunque le facce non fossero perfettamente piane, ottenni i valori $(1\bar{1}0):(110) = 90°$ e $(101):(110) = 59°$.

Discussione dei risultati.

Stabilito, mediante l'osservazione microscopica del processo di cristallizzazione dell'ioduro rameoso, che esso esiste al disopra di 440° in una modificazione cubica, si possono interpretare, in modo esauriente, i risultati dell'analisi termica del sistema Cu I + Ag I.

Infatti, se entrambi i componenti cristallizzano dalla fase liquida amorfa, nel sistema regolare, risulta evidente che possano formare cristalli misti in tutti i rapporti, come è indicato dal diagramma di fusione, che, completato in base agli altri risultati ottenuti per altra via, diventa il diagramma di stato del sistema riportato nella annessa figura.

La trasformazione di α Cu I in β Cu I birifrangente che è otticamente molto facile ad osservarsi, non è accompagnata da effetto termico apprezzabile

nelle condizioni sperimentali adottate per l'analisi termica, poichè non fu osservato nè da me, nè da Mönkemeyer nelle curve di raffreddamento, che al contrario dimostrano benissimo la trasformazione β CuI $\rightleftarrows$ γ CuI; dilatometricamente Rodwell non potè osservarne alcuna.

Facendo passare una retta per il punto E, in cui ha luogo la trasformazione: α CuI $\rightleftarrows$ β CuI, e per l'altro punto H, che rappresenta la temperatura di 400° a cui la miscela: 95 CuI + 5 AgI subisce analoga trasformazione dalla fase mono- alla birifrangente, essa rappresenterà schematicamente la separazione dei due campi di esistenza di dette fasi; come si vede dalla costruzione grafica, questa retta incontra la curva CD nel punto F al 90 % CuI, e ciò spiega. come si disse, il fatto che per miscele di questa concentrazione non fu possibile otticamente di osservare la comparsa della birifrangenza.

La fine della trasformazione dei cristalli misti, che ha il suo inizio lungo la curva C D, non si potè osservare termicamente per concentrazioni inferiori al 70 % CuI; per esse però possiamo servirci dei risultati dilatometrici di Rodwell che possono completare i dati termici, almeno da quanto risulta dalla seguente tabella I in cui sono riportati, accanto a questi ultimi, i dati corrispondenti che si ottengono per estrapolazione ed interpolazione, costruendo la curva secondo le esperienze di Rodwell (1).

Tabella I.

% Mol. di AgI	Metodo dilatometrico Rodwell		Metodo termico Quercigh		Differenze	
	inizio	fine	inizio	fine	inizio	fine
100	151°	148°	147°	147°	4°	1°
95	172	149	175	147	3	2
90	197	150	205	?	8	—
80	239	151	245	?	6	—
70	275	180	270	?	5	—
60	280	215	278	?	2	—
50	297	235	298	?	1	—
40	310	265	319	?	9	—
30	325	300	335	307	10	7
20	347	337	350	334	3	3
10	370	360	370	354	0	6

(1) Rettifico, a tale proposito, un curioso errore insinuatosi nella letteratura sulla trasformazione α AgI $\rightleftarrows$ β AgI osservata dilatometricamente da Rodwell. Infatti, mentre egli (Phil. Trans. 173 (1883) 1136) scrisse che la contrazione « commenced at 142° C and terminated at 156°5 C; but mainly took place between 148° and 151°3 » in molti trattati fra cui citerò solo Liebisch Phys. Kryst. (1891) 96; Moissan, *Traité de chimie minérale*,

Come si vede, i risultati, data la diversità dei metodi di misura delle temperature e della purezza delle sostanze adoperate, si possono considerare molto concordanti e si possono completare per poter tracciare il prolungamento della curva Cf della fine di trasformazione. Si ottiene in tal modo la curva CfL che incontra in L la Dh. Essa rappresenta, però, la fine della trasformazione nelle condizioni, molto simili fra loro, delle ricerche termiche e dilatometriche in cui, evidentemente, l'equilibrio fra le varie fasi non si stabilisce in modo perfetto; ancor più spostata dalla reale, sarebbe quella costruita in base ai risultati di ricerche ottiche, sulla fine della trasformazione, poichè qui è ancora più difficile lo stabilirsi dell'equilibrio fra le varie fasi presenti (1).

La curva reale dovrebbe invece, secondo le analisi delle soluzioni solide ottenute per cristallizzazione, incontrare la Dh in h, cioè a circa 86 % mol. di AgI, ammettendo che la sua solubilità nel CuI non varii molto tra la temperatura ordinaria e 147°: dovrebbe, cioè, non esser molto discosta dalle Cfh, se si considera inoltre che, per alte concentrazioni in CuI, cioè da C ad f le differenze non possono esser molto forti.

Dal complesso delle osservazioni esposte risulta il diagramma di stato del sistema CuI + AgI riportato nella figura, nel quale:

1) Alla concentrazione 100 % mol. di CuI si ha: al disopra di 602° l'esistenza della sua fase liquida amorfa; nell'intervallo AE da 602° a 440° quella della sua I fase cristallina cubica, α CuI; nell'intervallo EC da 440°

V (1905) 537; Gmelin-Krant's, Handb. d. anorg. Chemie V (1908), 2°, pag. 215; Hintze, Handb. d. Mineralogie, I (1912) 2310 si riporta per le osservazioni di Rodwell la cifra di 142° o l'intervallo 142°-145°; lo stesso errore è ripetuto in generale da tutti gli sperimentatori che ebbero occasione di citare il Rodwell.

Invece tanto dal testo che dei coefficienti di contrazione dati dal Rodwell (loc. cit., pag. 1136) quanto dalla curva temperatura-volumi specifici, data da lui alla tav. 96, risulta chiaramente che si deve considerare come temperatura più verosimile di trasformazione quella di 148° come intervallo in cui il fenomeno della contrazione subordinata si presenta nel modo più spiccato, quello 148°-151°, adottato nella presente tabella.

(1) Volli vedere se la velocità di diffusione a 100° nei preparati microscopici eterogenei ottenuti per fusione e descritti al § 3, fosse abbastanza forte per poter venire osservata in questo caso, in cui ciò sarebbe molto agevole data la diversità di comportamento ottico dei componenti: trovai che i preparati al 75, 80, ed 85 % AgI, tenuti per 350 ore a bagno maria, divennero perfettamente omogenei e monorifrangenti, ed in quelli al 90 e 95 % AgI il numero e le dimensioni degli elementi birifrangenti diminuì fortemente; identici risultati osservai nei preparati tenuti alla temperatura ordinaria per varie settimane; scaldati in seguito a 150°, tutti presentano, dopo raffreddamento, gli elementi birifrangenti derivati dallo smistamento, nelle proporzioni indicate al § 3.

Queste miscele si prestano così ad una nuova, elegante dimostrazione della diffusione nei cristalli, anche alla temperatura ordinaria.

a 402° quella di β CuI birifrangente; da 402° a temperatura ordinaria, quella della II fase cubica: γ CuI.

2) Alla concentrazione 100 % AgI si ha, al disopra di 557°, la fase amorfa liquida; nell'intervallo BD fra 557° e 147° quella cristallina monorifrangente e fluente, α AgI; da 147° a temperatura ordinaria, la esagonale.

3) Al disopra della curva AmB esistono le soluzioni liquide amorfe dei due componenti.

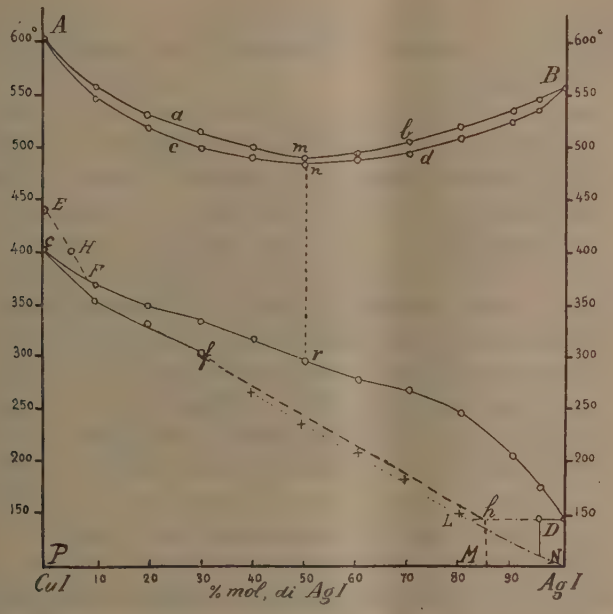


Diagramma di stato del sistema CuI + AgI.

4) Lungo il braccio di curva Aam si inizia la formazione dei cristalli misti monorifrangenti di AgI in CuI, cioè degli equilibrî monovarianti fra questa fase cristallina, la massa fusa ed il vapore, i quali possono coesistere nell'area $AcnmaA$.

Lungo la curva Bbm invece ha principio la formazione di cristalli misti fluenti di CuI in AgI, cioè analogamente si iniziano gli equilibri monovarianti fra questa fase cristallina monorifrangente plastica, la massa fusa ed il vapore, che possono coesistere soltanto nell'area $BbmndB$.

5) Lungo la curva $AcndB$ si verifica, nel raffreddamento, l'aumento di un grado di varianza nei sistemi, per eliminazione della fase liquida.

6) L'esistenza delle soluzioni solide monorifrangenti di AgI in CuI è limitata all'area $AEHFrncA$, quella dei cristalli misti fluenti monorifrangenti di CuI in AgI, all'area $BdnrDB$.

7) Lungo la linea EHF, si verifica la trasformazione degli α-cristalli misti monorifrangenti, di Ag I in Cu I, nei β-cristalli birifrangenti il cui campo di esistenza è limitato all'area $EHFCE$.

8) La curva CF è il luogo del principio della trasformazione di tali cristalli misti birifrangenti, nella modificazione γ monorifrangente, stabile a basse temperature.

La Fr è invece quello della trasformazione diretta degli α- nei γ- cristalli misti.

Lungo la rD si verifica la trasformazione dei cristalli misti fluenti, monorifrangenti, di α Ag I nell'α Cu I, in quelli, pure monorifrangenti ma non plastici, di α Ag I in γ Cu I.

9) Lungo la curva CfL, ha termine, nelle condizioni sperimentali delle ricerche termiche e dilatometriche, la trasformazione suddetta; mentre nell'ipotesi di perfetto equilibrio fra le varie fasi durante il raffreddamento, tale curva dovrebbe avere la direzione Cfh, se non è molto errato il prendere come limite massimo di solubilità di Ag I nel γ Cu I, a 147°, quello trovato a temperatura ordinaria, cioè dell'86 % mol. Ag I.

10) A 147°, lungo la retta DL si ha la trasformazione di α Ag I rimasto puro, dopo la formazione degli ultimi cristalli misti di γ Cu I a massima concentrazione in Ag I, nella fase esagonale.

11) Nell'area $CfhMPC$ esistono soltanto soluzioni solide di Ag I in γ Cu I, mentre nell'area $MhDNM$ esistono, oltre ad esse, anche i cristalli birifrangenti di β Ag I, ad esse meccanicamente commisti.

Se un composto si formasse fra Cu I ed Ag I, si sarebbe dovuto poter osservare termicamente alla temperatura della sua formazione o trasformazione, l'invarianza dell'equilibirio, mentre il complesso di tutte le esperienze riferite, esclude tale ipotesi e dimostra che il concetto universalmente accettato della costituzione della miersite è, come già *a priori* mi sembrava possibile, effettivamente errato.

Anche la cuprojodargirite, che, secondo Schulze, dovrebbe corrispondere ad un composto della formola Cu I. Ag I, dev'esser considerata come una soluzione solida analoga alla miersite, quantunque a minor concentrazione in Ag I; ed entrambi questi minerali, date le loro strette analogie chimiche, fisiche e cristallografiche, riscontrate anche nelle soluzioni solide artificiali da me ottenute, si potrebbero raggruppare sotto un solo nome.

Seguendo il concetto della priorità, generalmente adottato in simili casi, si dovrebbe conservare il nome di cuprojodargirite proposto da Schulze nel 1892, ed abbandonare quello di miersite adottato da Spencer, sei anni dopo, per il minerale di Broken Hill; considerando, però, che quest'ultimo fu dallo Spencer studiato bene cristallograficamente, mentre del primo, a tale proposito, nulla si conosce, sembra più logico di conservare il nome di miersite, tanto più che l'altro sarebbe molto improprio, poichè presuppone in tale minerale un'ana-

logia colla iodirite, che, com'è ovvio, non esiste affatto dal punto di vista cristallografico.

Sotto il nome di miersite si potrebbero, dunque, comprendere le soluzioni solide naturali di Ag I nel γ Cu I, cristallizzate, cioè, nella classe tetraedrica del sistema cubico, ed aventi le proprietà fisiche descritte da Spencer per quella di Broken Hill, la quale, in base a quanto si disse, sarebbe da considerarsi uno dei termini, ed il meglio conosciuto, in natura finora, della serie.

Conclusioni.

1) La miersite e la cuprojodargirite non sono composti definiti, ma soluzioni solide, appartenenti al sistema cubico, di ioduro d'argento nel γ Cu I.

2) Si stabilì la solubilità del Ag I nel γ Cu I, che non è completa, ma arriva fino a cira 86 % molec. di Ag I.

3) Si può ottenere l'intera serie di tali soluzioni solide, oltre che per fusione dei componenti, per cristallizzazione frazionata delle loro soluzioni in acido iodidrico.

4) L'ioduro rameoso può esistere in tre modificazioni cristalline, di cui due monorifrangenti, i cui campi di esistenza stanno uno al disopra e l'altro al disotto di quello della fase birifrangente intermedia.

5) È confermata l'esistenza di una fase cristallina fluente, monorifrangente, dello ioduro d'argento, già ammessa dal Lehmann, e contestata in vario senso principalmente da Tubandt e da Stoltzenberg e Huth.

6) Furono ottenuti sinteticamente altri due minerali: la covellina e la iodirite, in condizioni nuove.

Mi è grato e doveroso di ringraziare qui, ancora una volta, il prof. Ferruccio Zambonini per i preziosi incoraggiamenti e consigli di cui mi è prodigo nelle mie ricerche.

Geologia. — *Sulla geologia dei dintorni di Tobruk.* Nota di C. I. Migliorini, presentata dal Socio C. De Stefani.

Scarsissime sono le notizie originali sulla costituzione geologica delle coste marmariche, essendo esse sino ad ora state visitate da due soli studiosi, lo Schweinfurth ed il Pachundaki. Il primo di questi si recò per via di mare a Tobruk nel 1883 ed a Marsa Badia nel 1890 (a N di Solum): su Tobruk egli scrisse un articolo (1) con qualche breve cenno geologico e da tutt'e due le località riportò alcuni fossili, che furono poi studiati dal

(1) Schweinfurth, U., *Une visite au port de Tobruk*. Bull. de l'Inst. Egypt., Deux. série, n. 4 (Cairo, 1884), pag. 63.

Blanckenhorn (1) e da altri. Il Pachundaki visitò nel 1902 la piccola baia di Matrouh tra Solum ed Alessandria d'Egitto (e quindi, propriamente, fuori dei confini della Marmarica, che incomincia appunto colla baia di Solum), publicando in seguito le osservazioni geologiche fattevi, insieme ad una descrizione dei fossili raccolti, alla quale descrizione contribuirono Lambert e Fontan (2). Tutto il rimanente della letteratura geologica su questa regione è fondato sui dati e sui fossili dello Schweinfurth e del Pachundaki, sull'esauriente lavoro dello Zittel sull'Oasi di Siuah (3) situata al declivio S dell'altipiano Marmarico, e sulle deduzioni che si sono volute ricavare dall'andamento del contorno costiero.

Durante un soggiorno di varî mesi a Tobruk (luglio-novembre 1913) ebbi la buona fortuna di poter raccogliere un discreto materiale paleontologico e di fare qualche osservazione geologica. A causa delle speciali condizioni in cui si trovava il paese, e per le esigenze del servizio militare, fui costretto a limitare le mie ricerche quasi esclusivamente alla penisoletta che forma il lato N della baia: per la scarsità delle notizie che abbiamo sulla regione, le mie osservazioni, per quanto incomplete, non saranno forse, prive di interesse.

Presso Tobruk l'altipiano Marmarico ha un'elevazione di 150 metri (Mdanar) e scende al mare con una serie di balze dovute forse a faglie (*fult-scarps* degli inglesi). Queste balze sono solcate trasversalmente da numerosi *uidian* paralleli fra loro, profondi, generalmente brevi. Non ho avuto occasione di esaminare alcuno degli *uidian* maggiori, come l'*Uadi* Bellgamal o l'*U.* Saal: per spiegare l'origine di quelli nei dintorni immediati di Tobruk non credo sia affatto necessario invocare l'effetto del « periodo diluviale » Sahariano degli autori, essendo l'odierna precipitazione nella regione costiera considerevole e sufficiente per scolpirli. Dal 15 ottobre al 21 novembre 1913, per esempio, vi furono 17 giorni piovosi (4), dei quali diversi con pioggia copiosissima: la grande impermeabilità della terra rossa che ricopre tutti i tratti pianeggianti, inoltre, fa sì che anche

(1) Blanckenhorn, M., *Neues zur Geologie und Palaeontologie Aegyptens*. Zeitschr. der. deut. geol. Gesell., vol. 53 (1901), pag. 52.

(2) Pachundaki, D. E., *Sur la constitution géologique des environs de Marsa Matrouh* (*Marmarique*), Comp. rend. Acad. des Sc., vol. CXXXVII, pag. 350, Parigi, 1903; *Contribution à l'étude géologique des Environs de Marsa Matrouh* (*Marmarique*), Revue Internationale d'Egypte, vol. IV, (1907).

(3) Zittel, A., *Beitraege zur Geologie und Palaeontologie der Libyschen Wüste*, Palaeontographica, vol. XXX, Cassel, 1883.

(4) L'Eredia (*Note meteorologiche per Tobruk*, Boll. R. Soc. Geograf., serie V, vol. III, n. 4 (aprile 1914) pag. 428) dà solamente 5 giorni piovosi per il mese di ottobre e 8 per il mese di novemhre. Consultando il mio diario, trovo che, mentre in novembre vi furono effettivamente 8 giorni con pioggia, in ottobre ve ne furono invece 10, e cioè i giorni 13, 17, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 29.

con una precipitazione abbastanza leggiera una considerevole massa d'acqua si riversi negli *uidian*. Forse l'attuale pricipitazione non sarà sufficiente per spiegare la formazione degli *uidian* maggiori a corso più lungo, ma non mi posso pronunciare in proposito, non avendone personalmente visitato alcuno, ed essendoci ignoto sino a dove perdurino verso l'interno le condizioni climatologiche costiere.

A questo proposito è da augurarsi che si istituisca al più presto possibile un regolare sistema di stazioni meteorologiche nella Cirenaica e Marmarica. A Tobruk esiste, è vero, sin dal luglio del 1913, una R. Stazione Aerologica, ed osservazioni meteorologiche vengono pure registrate dalla R. Marina in diverse località costiere; ma, per quel che io sappia, non si è ancora in alcuna località provveduto alla misurazione della precipitazione, che pur sarebbe il dato praticamente di gran lunga il più interessante: preziosi sarebbero, per citare un esempio, i confronti che ci offrirebbero i dati pluviometrici di Tobruk e di Mdanar, situato circa 20 chilometri nell'interno.

Prescindendo per ora dalle formazioni recenti, il terreno intorno a Tobruk è costituito da un calcare bianco-giallastro, tenero, poco compatto, ricco in resti organici marini.

In alcuni luoghi è un vero impasto di gusci di molluschi e di foraminifere; altrove si mostra pieno di *Lithothamnion*. Segue l'elenco dei fossili sinora rinvenuti a Tobruk: quelli contrassegnati con un § non furono raccolti da me, ma si trovavano già nel Museo geologico del R. Istituto di Studî Superiori di Firenze, che li ebbe nel giugno 1913 dal sig. avv. Emilio Cetta per mezzo del prof. Annibale Baldacci.

Lithothamnion sp. (1).
Globigerina sp.
Foraminifere div. sp.
Briozoi div. sp.
* *Arca turonensis* Duj.
» *sub-Helbingi* d'Orb.
* *Pectunculus pilosus* (Lin.).
* *Ostrea digitata* Eichw.
Pecten subarcuatus Tourn.
» *scabriusculus* Math.
» *multiscabrellus* Sac.
» *scabrellus* (Lmk).
Mytilus fr. *scaphoides* Bron.
Radula sp.
Thracia pubescens Pult.
Venericardia antiquata Lin.
Chama gryphoides Lin., var. *austriaca* Hörn.
§ *Lucina columbella* Lmk.
* § » *ornata* Ag.
Lucina leonina Bast.
Cardium aculeatum Lin.
» fr. *erinaceum* Lmk.
§ » n. sp.?
* *Cardium multicostatum* Br.
» *aquitanicum* Mayer.
» sp. cfr. *paucicostatum* L.

(1) Sarà studiato dalla dottoressa C. de Sansonoff.

* *Dosinia orbicularis* Ag.
Venus casina L., mut. *asthena* Doll. e Dautz.
Venus tauroverrucosa Sac.
» *impressa* De Ser.
» *ovata* Penn.
* *Meretrix erycina* (Lin.).
» sp. n.
Tellina Cumingii Hanley.
Psammobia affinis Duj.
Abra cfr. *Degrangei* (Coss.).
Corbula carinata Duj.
§ *Trochus granulosus* Born.
Monodonta Amedei (Brongn.).
Crepidula crepidula (L.).
§ * *Xenophora Borsoni* (Bell.)
* *Turritella Archimedis* Brongn.
* » *terebralis* Lmk.
» *vermicularis* (Br.).
» cfr. *tauroverrucosa* Sacco.
Turritella cochleata (Br.).
Cerithium Bronni Part., var. *transiens* Sac.
§ *Cyprea* cfr. *orbignyana* Grat.
Cassis tuberosa Lamark.
§ *Voluta?* sp.
Oliva clavula Lmk.
Terebra fuscata Br.
Fusus rostratus (Olivi).
§ *Clavatula romana* Defr.
Conus elatus Micht.
§ » *subacuminatus* d'Orb.
Psammechinus Gaertneri Lamb.
» sp.
Scutella 2 sp.
Amphiope sp.
* *Clypeaster subplacunarius* Judis.
Echinolampas sp.
Crostacei malacostrachi (frammenti indeterminabili).
Dentex sp.
Sargus? sp.

Questa fauna è più che sufficiente per stabilire l'età mediomiocenica dei calcari. Mi riserbo di trattare della complessa questione dell'esatto coordinamento stratigrafico di questa formazione nel lavoro più esauriente che sto preparando. Osserverò solo che questa fauna di Tobruk corrisponde assai bene al complesso delle faune delle località egiziane raggruppate dal Blanckenhorn (1) nella parte inferiore dell'Elveziano. Nell'elenco ho contrassegnato con un asterisco le specie comuni a queste località egiziane. La nostra fauna corrisponde anche, in generale, all'Elveziano mediterraneo inteso come formazione littorale, ma ad un Elveziano abbastanza antico, corrispondente alle parti inferiori del Miocene medio.

Notevole è la presenza del *Pecten subarcuatus*, della *Venus casina* mut. *asthena* e della *Mactra sub-cordiformis*, tipi sinora ritenuti propri del Miocene atlantico della Francia, e di due specie viventi del Mar Rosso, la *Tellina Cumingii* e la *Cassis tuberosa*, specie sinora sconosciute al Neogene mediterraneo.

Anche il *Clypeaster subplacunarius* ci indica una minore differenziazione nelle faune marine mediterranee ed indo-pacifiche nel mediomiocene,

(1) Blanckenhorn, U., loc. cit.

essendo il vivente *Clyp. placunarius* del Mar Rosso talmente affine da rendere forse azzardata la separazione specifica delle due specie.

Le altre specie di Tobruk sono comuni nel Miocene Mediterraneo e Danubiano.

Gli strati componenti questa formazione miocenica, nei dintorni di Tobruk sono orizzontali od a debolissima pendenza, ed attraversati da numerose faglie; forse queste hanno dato origine non solo ai gradini che si incontrano salendo dal mare verso l'interno, ma anche al golfo stesso, poichè la penisoletta che lo limita a N potrebbe essere un *horst* subordinato.

Questi gradini sono regolarissimi in quanto ad andamento orizzontale, ma si mostrano, al contrario, molto variabili in quanto a livello, tanto che talvolta due gradini contigui, per la graduale diminuzione e finale scomparsa del dislivello che li separa, vanno a fondersi in uno solo.

L'unico rapporto stratigrafico che mi sia stato possibile constatare nei terreni miocenici nella penisoletta a N del golfo di Tobruk è stata la posizione elevata che occupano gli strati ricchi in *Lithothamnion* rispetto agli altri: le specie che si trovano in questi strati a *Lithothamnion* (*Venericardia antiquata, Venus ovata, Corbula carinata, Turritella vermicularis, T. cochleata*) si ritrovano, del resto, anche negli strati più bassi. Per poter stabilire una successione stratigrafica un po' completa dei terreni miocenici intorno a Tobruk, sarà necessario estendere le osservazioni dettagliate e la ricerca dei fossili alla sponda S del golfo: la penisola a N di questo non raggiunge mai i 50 metri sul livello del mare, non offre sezioni naturali di alcuna importanza, ed è attraversata da diverse faglie longitudinali (WNW-ESE), e forse anche da qualcuna minore trasversale; il crostone che riveste quasi tutti gli affioramenti rocciosi, poi, è di grande ostacolo ad un minuzioso esame dei singoli strati.

Nella regione da me esaminata i terreni quaternarî e recenti detritici terrestri non assumono l'importanza di quelli consimili della Tripolitania [1] e Tunisia, e mancano affatto le panchine od altri depositi marini di recente formazione, se si eccettua la piccola spiaggia all'estremità N W del golfo di Tobruk e l'altra situata tra le due punte con cui termina la penisola a N del golfo stesso: dietro ambedue queste spiagge è situata anche una *sŏbca* (terreno acquitrinoso salmastro).

Nei tratti pianeggianti sono abbastanza estese le terre rosse, ed è probabile che lo siano ancor più sul vero altipiano marmarico, a S di Mdanar.

Il materiale, di cui è costituita questa formazione superficiale è derivato verosimilmente parte dal disfacimento dei calcari e parte vi è stato

[1] Stella, A., *Sulla importanza dei terreni quaternarî in Tripolitania*, Boll. Soc. Geol. It. vol. XXXII (1913), pag 88; *La Missione Franchetti in Tripolitania* (Treves, 1914) pag. 108; Crema, C., Franchi, S. e Parona, C. F., *Sulla serie dei terreni in Tripolitania settentrionale*. Boll. Soc. Geol. It. vol. XXXII (1913). pag. 497).

trasportato dall'interno dal *ghibli*, la cui potenzialità, come mezzo di trasporto di enorme quantità di polvere, ebbi occasione di osservare personalmente.

Alla base dei costoni, poi, sono ovunque più o meno sviluppati i terreni detritici di falda. Sul fondo degli *uidian* più grandi non manca qualche deposito alluvionale (sempre ad elementi angolosi), ma in nessuna località ho osservato veri terrazzamenti interni.

Sviluppatissimo è il crostone calcareo, di cui si hanno due varietà diverse, a seconda che si sia formato sui pendii o sui tratti più o meno pianeggianti. Sui tratti pianeggianti esso è assai potente (in alcuni punti oltrapassa 1 m. di spessore): contiene parecchie impurità o inclusioni clastiche, e varia in consistenza da un vero calcare durissimo ad una terra rossa più o meno cementata; spesso racchiude numerose *Helix* e *Bulimus* appartenenti a specie tutt'ora viventi nella regione. Sui pendii più ripidi il crostone ricopre ovunque il calcare miocenico affiorante, e varia di spessore da pochi millimetri ad un decimetro e più; contiene poche impurità ed è sempre durissimo.

Le uniche dune mobili nei dintorni di Tobruk sono quelle situate presso alla più meridionale delle due punte con cui termina ad E la penisola a N del golfo. Esse si mostrano composte esclusivamente di foraminifere e di frammenti di conchiglie marine: interessante è il fatto che contengono numerosi pezzi di gusci d'uovo di struzzo, essendo quest'uccello scomparso attualmente dalla regione.

In questa regione pre-costiera a gradinate la configurazione del terreno e la natura del sottosuolo non favoriscono la formazione di sorgenti o di veli acquiferi: nella stagione asciutta qualche traccia di umidità è osservabile solo lungo il fondo degli *uidian*, rivelata più che altro all'aspetto più rigoglioso della vegetazione. Che in antico gli abitanti dipendessero per la loro provvista d'acqua dall'acqua piovana accumulata è provato dalla grande cisterna, ritenuta romana, che si trova in un piccolo *uadi* a N dei ruderi del forte saraceno, e dalle numerosissime cisterne arabe, quasi tutte in uno stato di abbandono, che si incontrano tutt'intorno a Tobruk; di queste si hanno due tipi diversi, quelle semi-naturali e quelle intieramente artificiali. Le prime non sono altro che cavità naturali sistemate: queste cavità sono situate tra il crostone calcareo e la roccia sottostante, specialmente là dove quest'ultima è di natura poco coerente, e devono la loro origine all'azione meccanica delle acque piovane che hanno trovato una via attraverso al crostone: sono generalmente situate presso all'orlo di un *uadi*. Le cisterne intieramente artificiali consistono in vaste camere scavate sotto il crostone, e comunicanti coll'esterno per mezzo di una stretta apertura praticata nel crostone stesso.

Non ho trovato alcun terrazzamento costiero od altro indizio di sollevamento: le basse piattaforme, che spesso si osservano lungo la riva del mare,

credo che siano dovute all'erosione marina agente sugli strati orizzontali di diversa resistenza. Mi è sembrato, all'incontrario, vedere prove di un recente abbassamento, specialmente lungo la costa settentrionale della penisola a N del golfo, dove il crostone calcareo, in questo punto pieno di *Helix* e di *Bulimus* scende sotto al livello del mare.

Fisiologia vegetale. — *Alcune ricerche quantitative sull'assunzione di ioni nelle piante.* Nota preventiva del dott. F. Plate, presentata dal Socio R. Pirotta.

In collegamento, ed a maggiore conferma dei risultati ottenuti dall'Acqua nelle sue ricerche sulla localizzazione degli ioni nel corpo della pianta, ho volute procedere ad alcuni saggi quantitativi sull'assunzione degli ioni nelle piante.

Le piante prese in esame furono il *Triticum sativum* ed il *Hyacinthus orientalis*, e le soluzioni sperimentate furono quelle di manganese.

Ho sperimentato con i sali seguenti: $Mn\,Cl_2$, $Mn\,Br_2$, $Mn\,(NO_3)_2$, $Mn\,SO_4$.

Di ogni sale furono presi due grammi e sciolti in 2 litri di acqua distillata; da questa soluzione ho prelevato mezzo litro per determinarne il titolo, e gli altre tre mezzi litri furono impiegati per le colture, e precisamente mezzo litro per ogni prova. Le colture furono fatte su speciali apparecchi di vetro, in modo da eliminare tutte le cause di perdita o assorbimento della soluzione per parte di altri corpi estranei alle piante.

Triticum sativum.

I chicchi di grano furono messi a germinare in termostato; e dopo 8 giorni quando le piantine avevano raggiunto un determinato sviluppo (alt. media del germoglio cm. 11; lungh. med. della radice 14 cm.), furono poste nelle soluzioni preparate e preventivamente titolate. Dopo 24 ore dall'immersione delle piantine nella soluzione di nitrato manganoso in cominciano a manifestarsi zone più o meno imbrunite nelle radici, che specialmente verso l'apice sono quasi nere. Invece, per il cloruro ed il bromuro l'oscuramento delle radici comincia a manifestarsi dopo 48 ore; e finalmente, per il solfato, dopo 4 giorni. È da notare che per il cloruro ed il bromuro l'imbrunimento è un po' minore che non per il nitrato; altrettanto può dirsi del solfato. Ho voluto accennare a questo fatto del tempo necessario alla formazione dei detti depositi, perchè sembrami oltremodo interessante dal lato biologico; tanto più che il medesimo fatto mi si è ripetuto con il giacinto, benchè in periodi di tempo molto maggiori e dipendenti molto probabilmente dalla diversa struttura delle radici prese in esame. Dopo 8 giorni

le piantine venivano tolte dalle soluzioni, e di queste veniva determinata la quantità dell'anione e catione rimasti.

Cloruro di manganese.

In mezzo litro erano contenuti Mn 0,1366 e Cl 0,1763.

1ª prova. Per gr. 8,8680 di sost. fresca ho trovato nella soluzione:

gr. 0,1896 di Mn_3O_4 = 0,1306 Mn = Mn assorbito gr. 0.0060
» 0,6790 » ClAg = 0,1684 Cl = Cl » » 0,0078.

2ª prova. Per gr. 9,5354 di sost. fresca ho trovato nella soluzione:

gr. 0,1904 di Mn_3O_4 = 0,1312 Mn = Mn assorbito gr. 0,0054
» 0,6846 » ClAg = 0,1693 Cl = Cl » » 0.0070.

3ª prova. Per gr. 8,9920 di sost. fresca ho trovato nella soluzione:

gr. 0,1922 di Mn_3O_4 = 0,1324 Mn = Mn assorbito gr. 0,0042
» 0,6914 » ClAg = 0,1712 Cl = Cl » » 0,0051.

Bromuro di manganese.

In mezzo litro erano contenuti Mn gr. 0.0952 e Br gr. 0,2770.

1ª prova. Per gr. 7,3344 di sost. fresca ho trovato nella soluzione:

gr. 0,1326 di Mn_3O_4 = 0,0914 di Mn = Mn assorbito gr. 0,0038
» 0,6240 » BrAg = 0,2656 » Br = Br » » 0,0114.

2ª prova. Per gr. 9,4993 di sost fresca ho trovato nella soluzione:

gr. 0,1282 di Mn_3O_4 = 0,0884 di Mn = Mn assorbito gr. 0,0068
» 0.6042 » BrAg = 0,2572 » Br = Br » » 0,0198.

3ª prova. Per gr. 10.2766 di sost. fresca ho trovato nella soluzione:

gr. 0,1262 di Mn_3O_4 = 0,0870 di Mn = Mn assorbito gr. 0,0082
» 0,5994 » BrAg = 0,2546 » Br = Br » » 0,0224.

Nitrato manganese.

In mezzo litro erano contenuti Mn gr. 0,1010 e NO_3 gr. 0,2310.

1ª prova. Per gr. 7,6354 di sost. fresca ho trovato nella soluzione:

gr. 0,1392 di Mn_3O_4 = 0,0964 di Mn = Mn assorbito gr. 0,0046
» 1,0840 » $C_{20}H_{16}N_4.HNO_3$ = 0,2190 di NO_3 = NO_3 assorb. gr. 0,0120.

2ª prova. Per gr 8,3386 di sost. fresca ho trovato nella soluzione:

gr. 0,1410 di Mn_3O_4 = 0,0972 di Mn = Mn assorbito gr. 0,0038
» 1,1048 » $C_{20}H_{16}N_4.HNO_3$ = 0,2230 di NO_3 = NO_3 assorb. gr. 0,0080.

3ª prova. Per gr. 11,4110 di sost. fresca ho trovato nella soluzione:

gr. 0,1346 di Mn_3O_4 = 0,0928 di Mn = Mn assorbito gr. 0,0082
» 1,0538 » $C_{20}H_{16}N_4.HNO_3$ = 0,2128 di NO_3 = NO_3 assorb. gr. 0,0182.

Solfato di manganese.

In mezzo litro erano contenuti Mn gr. 0,0860 e SO_4 gr. 0,2976.

1ª prova. Per gr. 10,2346 di sost. fresca ho trovato nella soluzione:

gr. 0,1162 di Mn_3O_4 = 0,0802 di Mn = Mn assorbito gr. 0,0058
» 0,6735 » $BaSO_4$ = 0,2775 » SO_4 = SO_4 » » 0,0201.

2ª prova. Per gr. 7,8412 di sost. fresca ho trovato nella soluzione:

gr. 0,1194 di Mn_3O_4 = 0,0824 di Mn = Mn assorbito gr. 0,0038
» 0,6912 » $BaSO_4$ = 0,2848 » SO_4 = SO_4 » » 0,0128.

3ª prova. Per gr. 8.8462 di sost. fresca ho trovato nella soluzione:

gr. 0,1174 di Mn_3O_4 = 0,0810 di Mn = Mn assorbito gr. 0,0050
» 0,6806 » $BaSO_4$ = 0,2804 » SO_4 = SO_4 » » 0,0172.

Le prove qualitative eseguite sui germogli da una parte e le radici dall'altra davano come presente l'anione nei germogli. Queste prove furono eseguite su una piccola porzione dei germogli e delle radici fresche spappolandole separatamente in acqua distillata.

Ebbene: nell'acqua in cui erano spappolati germogli provenienti dalle culture in soluzioni di bromuro e cloruro, si aveva col nitrato d'argento immediatamente un intorbidamento delle soluzioni dovuto alle formazioni dei rispettivi sali di argento. Lo stesso fatto si aveva con le piante provenienti da colture in soluzione di $MnSO_4$, in cui con $BaCl_2$ precipitava $BaSO_4$. Le radici, qualche volta non davano reazione; qualche altra volta, invece, solo una traccia.

Riunendo le ceneri delle radici di ogni serie di prove, ne ho fatta la analisi. Riporto, qui per brevità, solamente i risultati ottenuti per il manganese; e riferito al % delle ceneri totali:

1ª porzione.	$MnCl_2$	- Ceneri	0.0522.	Trovato	0.0146	di Mn	= 27.9 %
2ª »	$MnBr_2$	- »	0.0474.	»	0.0168	»	= 33.8 »
3ª »	$Mn(NO_3)_2$	- »	0.0444.	»	0.0148	»	= 34.0 »
4ª »	$MnSO_4$	- »	0.0432.	»	0.0132	»	= 30.5 »

Sull'andamento generale delle analisi eseguite riferirò più ampiamente nella pubblicazione del mio lavoro.

Intanto però credo opportuno di riunire in uno specchietto la media dei valori ottenuti per ogni sale e riportandoli poi a 1000 parti di sostanza fresca.

Cloruro di manganese.

Per gr. 9.1318 di sostanza fresca = assorbito 0.0052 di Mn = 5.6 ‰
" " = " 0.0066 " Cl = 7.2 "

Bromuro di manganese.

Per gr. 9.0346 di sostanza fresca = assorbito 0.0062 di Mn = 6.8 "
" " = " 0.0178 " Br = 19.6 "

Nitrato di manganese.

Per gr. 9.1283 di sostanza fresca = assorbito 0.0055 di Mn = 6.2 "
" " = " 0.0127 " NO_3 = 13.8 "

Solfato di manganese.

Per gr. 9.9743 di sostanza fresca = assorbito 0.0048 di Mn = 5.4 "
" " = " 0,0167 " SO_4 = 18.6 "

Hyacinthus orientalis.

I bulbi furono fatti germogliare in acqua comune; e solo quando le radici ebbero raggiunto una lunghezza media variabile fra gli 8 e i 12 cm., furono messi in speciali caraffe contenenti le soluzioni previamente titolate. Siccome però nella caraffa il bulbo doveva mantenersi, stante la forma del recipiente, ad un'altezza fissa, non era possibile di ottenere una esatta misura del volume; così, dopo avere aggiunto $^1/_2$ litro, si riportava, occorrendo, a volume, con alcune diecine di cm.^{3} di acqua distillata. Come ho già accennato in principio, le radici cominciano ad oscurarsi per il giacinto molto più tardi; e la media è la seguente calcolando dal giorno dell'immersione: 9 giorni per il $Mn(NO_3)_2$, 14 per $MnCl_2$, 17 per $MnBr_2$, e 22 per $MnSO_4$.

Alla fine dell'esperienza si presentano tutti gli apici radicali scuri o anche completamente anneriti: cioè quelli in cui il deposito è comparso prima, sono sempre più scuri di quelli in cui il deposito è comparso dopo. Questi depositi sono dovuti alla localizzazione dell'MnO_2, come fu già dimostrato da C. Acqua, E. Houtermans e E. Boselli, e oggi da me confermato. Per il giacinto mi sono limitato a contare il numero delle radici per ogni bulbo, ed all'assaggio quantitativo delle soluzioni. E colgo questa occasione per avvertire che in tutte le esperienze, nelle quali le radici erano protette dall'azione diretta della luce, non si era mai verificata scomposizione spontanea della soluzione, e quindi o intorbidamento o deposito sulle pareti dei recipienti.

Cloruro di manganese.

Le soluzioni contenevano gr. 0.1296 di Mn e gr. 0.1664 di Cl.

1ª prova, 63 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1786 di Mn_3O_4 = 0,1232 di Mn; assorbito Mn gr. 0,0064
» 0,6380 » ClAg = 0,1582 » Cl ; » Cl » 0,0082.

2ª prova, 46 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1824 di Mn_3O_4 = 0,1256 di Mn; assorbito Mn gr. 0,0040
» 0,6480 » ClAg = 0,1608 » Cl ; » Cl » 0,0056.

Bromuro di manganese.

Le soluzioni contenevano gr. 0,0938 di Mn e gr. 0,2724 di Br.

1ª prova, 59 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1310 di Mn_3O_4 = 0,0904 di Mn; assorbito Mn gr. 0,0034
» 0,6140 » BrAg = 0,2625 » Br ; » Br » 0,0099.

2ª prova, 76 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1250 di Mn_3O_4 = 0,0862 di Mn; assorbito Mn gr. 0,0076
» 0,5866 » BrAg = 0,2508 » Br; » Br » 0,00216.

Nitrato di manganese.

Le soluzioni contenevano gr. 0,0998 di Mn e gr. 2278 di NO_3.

1ª prova, 60 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1348 di Mn_3O_4 = 0,0930 di Mn; assorbito Mn gr. 0,0068
» 1,0588 » $C_{20}H_{16}N_4.HNO_3$ = 0,2138 di NO_3; assorbito NO_3 gr. 0,0140.

2ª prova, 38 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1404 di Mn_3O_4 = 0,0968 di Mn; assorbito Mn 0,0030
» 1,0954 » $C_{20}H_{16}N_4.HNO_3$ = 0,2212 di NO_3; assorbito NO_3 gr. 0.0066.

Solfato di manganese.

Le soluzioni contenevano gr. 0,0876 di Mn e gr. 0,3074 di SO_4.

1ª prova, 68 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1120 di Mn_3O_4 = 0,0812 di Mn ; assorbito Mn gr. 0,0064
» 0,6838 » $BaSO_4$ = 0,2818 » SO_4; » SO_4 » 0,0256.

2ª prova, 61 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1184 di Mn_3O_4 = 0,0816 di Mn ; assorbito Mn gr. 0,0060
» 0,6902 » $BaSO_4$ = 0,2844 » SO_4; » SO_4 » 0,0230.

Riassumendo anche per il giacinto i risultati, avremo la seguente media, riferita poi a 100 radici:

Cloruro di manganese.

Per 54 radici = assorb. gr. 0,0052 di Mn = per 100 radici gr. 0,0096 di Mn
" = " 0,0069 " Cl = " 0,0127 " Cl

Bromuro di manganese.

Per 68 radici = assorb. gr. 0,0055 di Mn = per 100 radici gr. 0,0080 di Mn
" = " 0,0158 " Br = " 0,0232 " Br

Solfato di manganese.

Per 65 radici = assorb. gr. 0,0062 di Mn = per 100 radici gr. 0,0095 di Mn
" = " 0.0243 " SO_4 = " 0,0373 " SO_4

Nitrato di manganese.

Per 49 radici = assorb. gr. 0,0049 di Mn = per 100 radici gr. 0,0100 di Mn
" = " 0,0103 " SO_4 = " 0,0210 " SO_4

Da questi brevi cenni quantitativi risulta che l'anione ed il catione vengono assunti nelle proporzioni medesime in cui trovansi nelle soluzioni; e che l'anione emigra prevalentemente nel germoglio, mentre che il catione si localizza specialmente nelle radici.

Fisiologia. — *Sullo stato dell'acido carbonico nel sangue. I. Metodo per dosare piccole quantità di acido carbonico* (1). Nota dei dottori G. Quagliariello ed E. D'Agostino, presentata dal Corrisp. Filippo Bottazzi.

Per consiglio del prof. Bottazzi abbiamo intrapreso una serie di ricerche sullo stato dell'acido carbonico nel sangue, argomento tuttora poco chiaro, a cui i moderni concetti degli equilibrî chimici potrebbero essere applicati con successo. Esporremo nelle Note successive la via da noi seguìta per lo studio di tale questione: nella presente Nota viene esposto il metodo che ci è servito per il dosamento dell'acido carbonico.

Esistono moltissimi metodi per determinare l'acido carbonico di una soluzione; ma a noi interessava prescegliere quello che meglio si adattasse al dosamento di quantità piccolissime. Escludendo perciò senz'altro i metodi per pesata, abbiamo prescelto il metodo della titolazione ideato da Winkler, e raccomandato dal Küster (Zeitschr. f. anorg. Chem. *13*, 127, an. 1897), secondo il quale dà risultati « assolutamente esatti ». Per l'estrazione del-

(1) Ricerche fatte nell'Istituto fisiologico della R. Università di Napoli.

l'acido carbonico dalle soluzioni ci siamo serviti del metodo ideato da Vesterberg (Zeitsch. f. physik. Chem. *70*, 551, an. 1910), che abbiamo sostanzialmente modificato, come appresso esporremo.

Il principio su cui si basa il metodo di Winkler è il seguente: l'acido carbonico viene raccolto in un eccesso di alcali; il carbonato che si forma viene precipitato sotto forma di carbonato di bario mediante aggiunta di cloruro di bario in eccesso, e l'alcali eccedente, non combinato con acido carbonico, si titola con acido cloridrico; fino a che vi è dell'alcali libero, il precipitato di carbonato di bario, reso del tutto insolubile dal cloruro di bario, che ha con esso un ione a comune, non viene affatto attaccato dall'acido stesso. L'alcali più opportuno è indubbiamente la barite, sia perchè in tal caso la quantità di cloruro di bario richiesta è minore, avendo questo sale il solo scopo di deprimere la solubilità del carbonato, sia perchè ci si può perfettamente assicurare che l'alcali è perfettamente libero da acido carbonico.

Il metodo di estrazione del Vesterberg consiste nel far bollire ad un decimo o ad un ventesimo di atmosfera, in presenza di un acido minerale, la sostanza o la soluzione contenente l'acido carbonico, raccogliendo l'acido carbonico, che si sviluppa, in una bottiglia contenente una quantità nota di barite e di cloruro di bario, e titolando in secondo tempo la barite eccedente nella bottiglia stessa.

Al metodo di Winkler è stato però mossa dal Sörensen e Andersen (Zeitschr. f. analyt. Ch., *47*, 279, an. 1908) una grave obbiezione Secondo questi autori, precipitando, a temperatura ordinaria, dei carbonati alcalini con $BaCl_2$, il precipitato è costituito in parte di carbonato normale $BaCO_3$, e in parte di carbonato acido $BaH_2(CO_3)_2$; se la precipitazione è fatta a caldo, il precipitato è invece costituito di $BaCO_3$, purchè per altro non vi sia alcali libero, nel qual caso il precipitato è costituito, in parte più o meno notevole, a seconda della maggiore o minore quantità dell'alcali libero, di carbonato basico $Ba(OH)_2\ BaCO_3$.

Preoccupati da tale obbiezione, abbiamo voluto studiare separatamente l'influenza della precipitazione a caldo ed a freddo, e l'influenza degli eccessi notevoli di alcali.

Per lo studio della prima questione ci siamo serviti del dispositivo originale del Vesterberg, estraendo l'acido carbonico da quantità determinate (5 cmc.) di una soluzione 0,1167 di Na_2CO_3, e raccogliendo l'acido carbonico in una soluzione costituita da 35 cmc. di $Ba(OH)_2$ 0,0193 n. + 50 cmc. di $BaCl_2$ al 10 % + circa 65 cmc. di H_2O priva di CO_2. Il recipiente contenente tale miscela, in alcuni casi, venne riscaldato; in altri, no. Il risultato dell'analisi fu, in ogni caso, corretto, con un errore medio di circa 1 %. Per lo studio della seconda questione, si è aumentata successivamente, in quattro estrazioni, la quantità della barite, estraendo ogni volta 5 cmc. della soluzione 0,1167 n. di Na_2CO_3, e usando del pari il dispositivo, non ancora modificato, del Vesterberg. Per tutte le prove furono aggiunti all'atto del dosamento 50 cmc. di $BaCl_2$ 10 %, tranne per l'ultima, in cui il $BaCl_2$ fu introdotto nella bottiglia insieme con la barite prima della estrazione. I risultati ottenuti furono i seguenti:

Soluz. 0,0485 n. $Ba(OH)_2$	HCl $^n/_{40}$ occorsi per titolare l'eccesso di $Ba(OH)_2$	$^1/_2$ mol CO_2 estratte	$^1/_2$ mol CO_2 in 5 cc sol. Na_2CO_3
15	5,4	$0,0_3575$	$0,0_3584$
31	37,4	$0,0_3569$	»
45	63,8	$0,0_3587$	»
45	64,1	$0,0_3580$	»

Queste prove mostrano dunque che anche notevoli eccessi di barite non producono la precipitazione del sale basico. (Dimostrano, pure, che è indifferente l'aggiunta preventiva, o meno, del cloruro di bario).

Eliminati i dubbî sôrti per le obbiezioni di Sörensen e Andersen, ci siamo preoccupati dell'errore, non trascurabile a giudicare dalle misure surriferite, che dà il metodo di Vesterberg applicato alla determinazione di piccole quantità di CO_2. Gli errori dipendono essenzialmente dal fatto che il riempimento della bottiglia con $Ba(OH)_2$ e con $BaCl_2$, come pure la titolazione finale con HCl, avviene all'aria libera, che è sempre più o meno ricca di CO_2. Le nostre modificazioni, in conseguenza, sono state appunto queste: tanto il riempimento della bottiglia, quanto la titolazione finale, avvengono fuori del contatto dell'aria libera. Un altro miglioramento apportato è stato quello di evacuare i recipienti a $^1/_{50}$ invece che a $^1/_{20}$ di atmosfera; con ciò, non solo abbiamo raggiunto una maggiore attenuazione delle impurità eventualmente contenute nei nostri recipienti, e si è avuto un più perfetto lavaggio terminale dell'acido carbonico rimasto nel pallone di estrazione: ma ci è stato anche possibile di estrarre soluzioni di sostanze organiche (ad es. siero-albumina) riscaldando appena a 40° C., evitando in tal modo una eventuale scissione o coagulazione per calore.

Ed ora esponiamo senz'altro il metodo di Vesterberg, così come è stato da noi modificato.

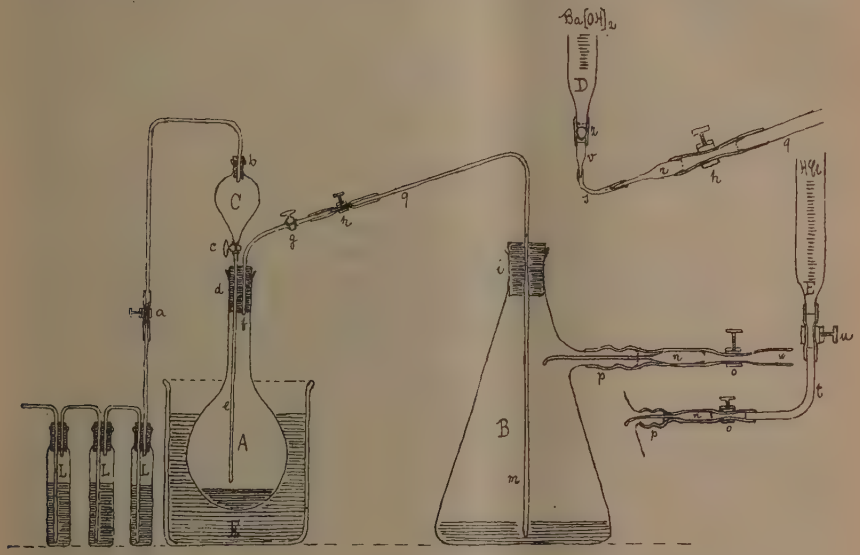
L'apparecchio, disegnato nella figura, è costituito da un pallone di estrazione *A*, della capacità di circa 250 cmc., di vetro di Jena a pareti piuttosto spesse. Esso è chiuso da un tappo di gomma *d* a due fori: per uno passa il tubo terminale *e* di un comune imbuto a separazione *C*, provvisto di rubinetto *c*; per l'altro passa il tubo *f* piegato ad angolo ottuso e provvisto di rubinetto *g*. Il tubo *e* scende fino a 3-4 cm. dal fondo del pallone; il tubo *f* si arresta immediatamente al disotto del tappo. L'imbuto *c* è chiuso in alto da un tappo di gomma *b*, attraverso il quale passa un tubo di vetro che stabilisce una comunicazione con una serie di 3 bottiglie di lavaggio a soda (L, L, L): tale comunicazione può essere interrotta mediante la pinza di Hoffmann *a*. L'altra parte dell'apparecchio è costituita da una comune bevuta a filtrazione *B*, della capacità di circa un litro. La bevuta è chiusa da un tappo di gomma *i*, attraversato da un lungo tubo di vetro piegato ad angolo acuto, la cui estremità inferiore *m* tocca quasi il fondo della bevuta, mentre l'altra estremità *q*, mediante tubo di gomma e pinza di Hoffmann *h*, è connessa col tubo *f* del pallone di estrazione. Il tubo laterale *p* della bevuta è rivestito da un tubo di gomma, nel quale è stato preventivamente introdotto un tubicino di vetro *n* assottigliato ad una estremità, la quale, lievemente ripiegata ad uncino, arriva fin nell'interno della bevuta, di modo che un liquido introdotto nel tubo di gomma possa cadere goccia a goccia nella bevuta stessa, senza bagnare menomamente il tubo *p*. Il tubo di gomma porta la pinza *O*.

A) *Lavaggio ed estrazione dei recipienti* — I recipienti *A*, *B* e *C* vengono puliti e lavati scrupolosamente con acqua distillata bollita; e dopo aver introdotto nella bevuta *B* alcune gocce di fenolftaleina, si ricompone l'apparecchio, badando a che tanto i tappi quanto le connessioni con i tubi di gomma siano a perfetta tenuta.

Aperti tutti i rubinetti e le pinze, e chiusa soltanto la pinza *a*, con una pompa ad acqua, applicata all'estremità *w*, si estrae l'aria dai recipienti fino ad $^1/_{50}$ di atmosfera, leggendo tale valore su un comune manometro intercalato fra la pompa e *w*. Fatta l'estrazione, e chiusa la pinza *o*, si apre gradatamente la pinza *a*, in modo che si stabilisca una assai lenta corrente di aria priva di CO_2. Quando tutto il sistema è giunto alla pressione atmosferica, si chiude il rubinetto *c*, si apre la pinza *o*, e si estrae di nuovo sino a $^1/_{50}$ di atmosfera.

B) *Riempimento della bevuta B.* — Chiusi il rubinetto *g* e la pinza *h*, si stacca la bevuta dalla connessione col pallone; si riempie con acqua bollita l'estremità libe ra del tubo di gomma *h*, alla quale si adatta un tubo di vetro *r* affilato ad un'estremità, che si continua con un sottile tubo di gomma *s*, di circa 1 mm. di diametro. Tubo di vetro e tubo di gomma sono stati preventivamente riempiti con acqua bollita, e la connessione

col tubo *h* vien fatta in modo che nessuna bollicina di aria penetri nel sistema. Si adatta ora l'estremità libera del tubo di gomma *s* alla estremità affilata *v* di una buretta automatica *D* ripiena di barite. Se tutte le connessioni son fatte bene, aprendo la buretta alla sua estremità inferiore (premendo sulla pallina di vetro *z*), finchè la pinza *h* resta chiusa, il livello del liquido della buretta deve restare immobile. Assicuratisi di ciò, si porta allo zero il liquido della buretta: e tenendo *sempre* premuta la pallina *z*, aprendo cautamente la pinza *h*, si lascia entrare nella bevuta la voluta quantità di barite ; dopo di che, chiusa la pinza *h*, e interrotta cautamente la connessione fra la buretta e il tubicino di gomma *s*, si innesta quest'ultimo all'estremità del sifone dell'acqua bollita, e, manovrando



la pinza *h*, si fa entrare nella bevuta una discreta quantità (25-50 cmc.) di acqua, in modo da trascinare nella bevuta ogni traccia di barite rimasta nel tubo di gomma. È opportuno di adoperare soluzioni di barite molto diluite (da $^1/_{20}$ a $^1/_{100}$ n.): dato il metodo di riempimento della bevuta, si può infatti, occorrendo, introdurre nella bevuta stessa quantità notevoli di soluzione senza pericolo che questa si alteri. Ad ogni modo, è sempre utile, completato il riempimento, assicurarsi che la barite nella bevuta sia perfettamente limpida. Si stabilisce adesso la connessione col pallone d'estrazione, e si apre cautamente la pinza *h*, in modo che quella piccolissima quantità di aria compresa fra essa pinza e il rubinetto *g*, penetri dolcemente nella bevuta. Ciò fatto, si riunisce *w* colla pompa ad acqua, e aprendo la pinza *o*, ci si assicura che la pressione nella bevuta sia rimasta presso che immutata. Si riporta, comunque, a $^1/_{50}$ di atmosfera, e si apre il rubinetto *g*: anche in questo caso, se le tenute sono perfette, la pressione deve restare immutata.

C) *Estrazione dell'acido carbonico.* — Se la sostanza da analizzare è solida (ad es. $CaCO_3$) essa può essere introdotta nel pallone *A* all'inizio delle operazioni. Se invece si deve estrarre una soluzione (e questo è stato il caso per i nostri esperimenti), si toglie dallo imbuto a separazione il tappo *b*, si versa nell'imbuto la soluzione in esame, e, aprendo cautamente il rubinetto *c*, la si fa scendere nel pallone sottostante, avendo cura di chiudere il rubinetto *c* quando l'ultima goccia di liquido si trova nel foro del rubinetto stesso

Si lava l'imbuto *C* una o due volte con piccole quantità di acqua bollita, facendo ogni volta scendere l'acqua di lavaggio con le stesse precauzioni indicate per la soluzione (1); e, dopo averlo riempito con soluzione 0,1 n. di HCl (2), lo si tappa. Aprendo il rubinetto *c*, l'acido scorre nel pallone, e nell'imbuto penetra aria pura che ha attraversato le bocce di lavaggio *L*. È bene di richiudere il rubinetto *c* quando ancora 4 o 5 cmc di HCl restano nell'imbuto. Si versa ora nel recipiente di ferro smaltato, *F*, acqua calda (50-60° C): si ha subito una vivace ebullizione del liquido, la quale, mediante successive aggiunte di acqua calda, vien mantenuta per 15 o 20′. (Esperienze particolari ci hanno infatti dimostrato che, dopo 5′, già la massima parte di CO_2 è stata estratta, e che dopo 10′ l'estrazione si può dire completa).

D) Lavaggio terminale del pallone d'estrazione. — Completata l'estrazione, si apre cautamente il rubinetto *c*: si stabilisce in tal modo una corrente di aria priva di CO_2 che trasporta nella bevuta tutte le eventuali tracce di CO_2 rimaste nel pallone di estrazione e nel tubo *f*. Tale lavaggio dovrà durare circa 5′. Esperienze speciali, fatte estraendo con bevute nuove palloni già estratti, dimostrano che nel pallone di estrazione non rimane nessuna traccia di acido carbonico.

Terminato il lavaggio, si toglie la connessione della bevuta col pallone, previa chiusura della pinza *h*.

E) *Titolazione dell'eccesso di barite nella bevuta.* — È necessario che la bevuta resti in riposo per circa 12 ore, e ciò per varie ragioni. Innanzi tutto, perchè, contro quello che sarebbe da aspettarsi, l'acido carbonico non si combina con la barite se non con una certa lentezza: infatti, in esperienze fatte al riguardo, intercalando varie bevute l'una dietro l'altra, abbiamo visto ad es. che la 1ª bevuta non trattiene che il 53,3 % dell'acido carbonico totale, la seconda il 24,7 %, e il rimanente (ossia il 22 %) si raccoglie nelle bevute successive. Per favorire la combinazione dell'acido carbonico colla barite è opportuno l'agitare di tanto in tanto la bevuta messa a riposare. Oltre a ciò, è necessario che il precipitato di carbonato di bario, che forma in un primo tempo quasi una pseudo-soluzione, e che in un secondo tempo si presenta amorfo, diventi cristallino, depositandosi al fondo della bevuta, e lasciando perfettamente limpido il liquido soprastante. Pare infatti accertato che l'acido cloridrico attacchi più facilmente il carbonato amorfo che non il cristallizzato.

Dopo il riposo di 12 ore circa, allorchè cioè si è sicuri che tutto l'acido carbonico è combinato alla barite, si connette il tubo *h* della bevuta con l'estremità del sifone di una boccia contenente soluzione al 10 % di $BaCl_2$ perfettamente neutra e priva di CO_2; e manovrando la pinza *h*, si fa penetrare nella bevuta tanta soluzione finchè il volume del liquido nella bevuta aumenti di una metà, così che il $BaCl_2$ viene a trovarsi nel liquido alla concentrazione di circa il 3 % (3). Si applica ora in *w* la pompa ad acqua, e si estrae aria dalla bevuta fino a $^1/_2$ atmosfera; e, dopo avere con ripetute scosse scacciato ogni eventuale residuo di $BaCl_2$ nel tubo di gomma libero di là dalla pinza *h*, aprendo cau-

(1) Nel caso, le quantità di CO_2 da estrarre siano straordinariamente tenui, è bene di tralasciare i lavaggi, coi quali si potrebbe apportare una quantità di CO_2 maggiore di quella contenuta nei residui della soluzione rimasti aderenti alle pareti dell'imbuto.

(2) È indispensabile di notare come sia erronea l'opinione che l'HCl debba in ogni caso esser privo di CO^2: giacchè fino a quando non abbiamo preparato l'HCl con le cautele necessarie per averlo libero da CO_2, dovevamo lamentare errori piuttosto notevoli, dovuti a tale inconveniente.

(3) Il $BaCl_2$ penetra nella bevuta perchè in questa vige una debole pressione negativa, dipendente sia dal fatto che, durante il riposo, quella parte del gas contenuto nella bevuta che è costituita da CO_2 è stata assorbita dalla barite, sia perchè la temperatura della bevuta è discesa da 25-35° C., quale è sempre verso la fine dell'estrazione, a quella dell'ambiente.

tamente quest'ultima, si porta la colonna liquida nel tubo *m* a livello del liquido della bevuta.

Resta ora da titolare l'eccesso di barite non combinata con CO_2. Per ciò si unisce l'estremità *w* del tubo di gomma della bevuta con il tubo di vetro *t*, piegato ad angolo retto, di una buretta automatica *E* ad HCl $^1/_{25}$ - $^1/_{100}$ n. Si apre la pinza *u* della buretta e, osservando il livello dell'HCl, ci si assicura che tutte le connessioni tengono perfettamente. Dopo di che, tenendo la bevuta inclinata in modo che il tubo *n* venga ad assumere una direzione assai prossima alla verticale, si apre cautamente la pinza *o*, sorvegliando contemporaneamente la discesa del liquido nella buretta *E*; il liquido scende dapprima piuttosto rapidamente: ma allorquando esso è giunto alla pinza *o*, si arresta di colpo, e occorre aprire ancora un poco questa pinza perchè il liquido ricominci a discendere lentissimamente. Lo si lascia discendere così fino a che esso riempie tutto il tubo *n*; si chiude allora la pinza *o*. Si rimette ora la bevuta nella sua posizione normale, si porta a zero il liquido nella buretta, e, aprendo di nuovo la pinza *o*, si fa cascare a goccia a goccia l'HCl nella bevuta, agitando ad ogni goccia, fino a completa scolorazione della fenolftaleina. Si rinchiude allora la pinza *o* e si rilegge il livello del liquido nella buretta. La titolazione eseguita in questo modo richiede parecchio tempo (da 10 a 20′); ma essa è, in compenso, molto esatta.

In quanto al tempo, esso non intacca il rigore del dosamento come nelle ordinarie titolazioni fatte in contatto dell'aria. Pare inoltre assai vantaggioso, per una esecuzione rigorosa del metodo di Winkler, che non si formino, per cattiva diffusione, piccole zone di acido cloridrico, nelle quali un po' del precipitato potrebbe venire disciolto: agitando ad ogni goccia, viene evitato qualsiasi pericolo di tal genere.

Abbiamo infine cercato di definire gli errori proprî del metodo così trasformato. In una prima serie di ricerche, già innanzi ricordate, ci siamo preoccupati della possibilità che l'acido carbonico non venisse estratto in modo completo. Ma esperienze, fatte estraendo nello stesso pallone liquidi già estratti, non lasciano alcun dubbio che l'*acido carbonico viene estratto completamente*. In una seconda serie di ricerche abbiamo cercato di determinare a quanto ammonti l'acido carbonico acquistato per impurità dei liquidi di lavaggio e per l'inevitabile apertura dell'imbuto a separazione, apertura che i liquidi da esaminare e quelli di lavaggio porta a contatto, sia pure per brevissimo tempo, con l'aria ambiente. Da un notevole numero di esperienze fatte al riguardo estraendo soltanto l'acqua di lavaggio e l'HCl, si desume che tale acquisto è poco variabile, ed è sempre compreso fra $0{,}0_5 25$ e $0{,}0_5 50$ mol. CO_2 (corrispondenti a 0,5 - 1,00 cmc di HCl $^n/100$). Tuttavia, in esperienze, in cui importa determinare esattamente quantità assai piccole di CO_2, è opportuno il determinare tale acquisto per un'intera serie di ricerche, rimanendo esso per una stessa serie, quando i liquidi di lavaggio e la soluzione $0{,}1_n$ di HCl restano immutati, sensibilmente costante.

Per esperienze accurate occorre inoltre che il titolo della barite sia determinato per ogni serie di ricerche. Si riempie perciò una bevuta nello stesso modo col quale si riempiono le bevute destinate a raccogliere l'acido carbonico; e, previa aggiunta del $BaCl_2$, si titola nel modo innanzi descritto, fuori del contatto dell'aria. È notevole che il titolo della barite ricavato in

questo modo risulta costantemente un po' inferiore a quello ricavato titolando all'aria libera l'acido cloridrico contro la barite di circa $0,0_5 4$ gr. eq. $Ba(OH)_2$ in cifra assoluta. Tale differenza resta immodificata aggiungendo all'acido cloridrico, prima della titolazione, $BaCl_2$. La causa di tale divario va perciò ricercata, con ogni probabilità, nelle inevitabili impurità dell'acqua di lavaggio, dell'aria residua nella bevuta ecc.

In una serie di ricerche, infine, abbiamo determinato l'errore proprio del metodo, adottando le norme sopra esposte circa l'acquisto di CO_2 per le manovre di versamento del liquido da esaminare e dei liquidi di lavaggio, e circa la titolazione della barite.

In questa serie di ricerche, l'acquisto fu di $0,0_5 5$ mol. CO_2, ed il titolo della barite fu trovato essere 0,04055 n. In quattro esperienze furono estratti 1, 2, 5 e 10 cmc. di una soluzione 0,115 n. di Na_2CO_3, ed i risultati furono i seguenti:

Sol. 0,115 n Na_2CO_3 estratti cmc.	$Ba(OH)_2$ 0,04055 n nella bevuta cmc.	HCl 0,025 n per dosare l'eccesso di $Ba(OH)_2$ cmc.	CO_2 estratto mol	CO_2 estratto corretto dell'acquisto mol	CO_2 calcolato mol	Differenza assoluta mol	Differenza percentuale
1	10	11,25	$0,0_4621$	$0,0_4571$	$0,0_4575$	$- 0,0_6 4$	0,7
2	10	6,55	$0,0_31208$	$0,0_31158$	$0,0_31150$	$+ 0,0_6 8$	0,7
5	15	0,97	$0,0_32920$	$0,0_32870$	$0,0_32875$	$- 0,0_6 5$	0,2
10	30	2,15	$0,0_35813$	$0,0_35763$	$0,0_35750$	$+ 0.0_5 13$	0,2

Come si vede. le differenze fra quantità trovata e quantità calcolata di CO_2 sono tali che, avuto riguardo alla quantità minima di CO_2 determinata, permettono di affermare che il metodo di cui ci siamo occupati è assolutamente preciso, e degno della massima fiducia.

Storia della Matematica. — *Sull'"Εφοδος di Archimede.* Nota del prof. G. Vacca, presentata dal Socio V. Volterra.

1. Nella introduzione al suo scritto sul *Metodo*, Archimede (1) rileva l'importanza della nuova via, non solo per i risultati da lui scoperti, ma anche per quelli che i matematici futuri avrebbero un giorno ritrovati.

Gli storici della matematica hanno ben posto in luce da questo punto di vista l'opera di Archimede, dimostrando quanto sarebbe stato più semplice il còmpito di Keplero, di Cavalieri, e degli altri scopritori del calcolo infinitesimale se avessero potuto aver conoscenza dell'opera del geometra Siracusano.

Io desidero in questa breve Nota richiamare l'attenzione sui teoremi nuovi che propriamente si prefigge di dimostrare Archimede in questo scritto, cioè

(1) Archimedis, *Opera omnia*, ed. I. L. Heiberg, II edit., vol. II, Lipsia, Teubner, 1913, p. 426-428.

la determinazione del volume dell'unghia cilindrica (1), e del volume della parte comune a due cilindri circolari retti, aventi per basi due circoli inscritti in due faccie adiacenti di un cubo.

Questi volumi, come Archimede stesso ha osservato, sono commensurabili con quelli del cubo circoscritto, ed offrono, nella geometria solida l'analogo della quadratura delle lunule di Ippocrate, della geometria piana.

Mentre però l'opera di Archimede completa, fu ignorata e rimase nascosta fino ai nostri giorni, questi due risultati, furono noti e destarono l'attenzione dei matematici dei secoli scorsi.

2. Nella sua *Metrica*, Erone (2) aveva riferito come le conoscenze del volume interno a due cilindri di egual diametro, che s'intersecano ad angolo retto sia interessante per la pratica, trovandosi raffigurato un tale solido nella costruzione delle volte, delle fontane e dei bagni, cioè nei luoghi nei quali non è conveniente adoprare coperture in legname. Egli enunciava quindi la regola data da Archimede per calcolare quel volume.

Malgrado che anche questi passi di Erone siano stati scoperti e pubblicati soltanto di recente, ciò che essi contengono fu tuttavia fatto conoscere e pubblicato nel 1509 da Luca Paciolo, e nel 1639 da Bonaventura Cavalieri.

3. Luca Paciolo in appendice al trattato dei cinque corpi regolari (3) (del quale egli non è probabilmente autore, come ha dimostrato in un lavoro in corso di stampa nelle Memorie della R. Accademia dei Lincei il cav. Gerolamo Mancini), riferisce infatti questo problema.

« Egli è una colonna tonda a sesto che il diametro suo è 4, cioè de « ciascuna sua basa, ed un'altra colonna de simile grossezza la fora hortogo- « nalmente, domandase che quantità se leva de la prima colonna per quella « foratura cioè che quantità se leva de la colonna per quello buso ».

Il Paciolo enuncia dapprima la regola per il calcolo del volume, che consiste nel prendere i due terzi del cubo del diametro delle basi delle due colonne (cioè $42\frac{2}{3}$ nel caso del diametro 4, dell'esempio da lui dato).

Egli fa poi seguire questo risultato da un tentativo di dimostrazione, insufficiente ed inesatto. Esso consiste nell'ammettere che, come il volume di una sfera è doppio di quello del doppio cono inscritto in essa, avente per base un circolo massimo e per vertici i due poli di questo circolo (come risulta dal volume della sfera dato da Archimede), così il volume del solido

(1) Il nome *ungula cylindrica* si trova nell'opera: *Quadratura circuli*, tomus II, auctore R. P. Gregorio a S. Vincentio, S. I., Antverpiae, 1647, liber nonus, pag. 955.

(2) Heronis Alexandrini, *Metrica*, ed. Hermann Schöne, Leipzig, Teubner, 1903 (Opera, vol. III, p. 130).

(3) Fa seguito alla *Divina proportione* ed è intitolato: *Libellus in tres partiales tractatus divisus quinque corporum regularium et dependentium active perscrutationis, D. Petro Soderino principi perpetuo populi Florentini a M. Luca Paciolo Burgense, minoritano particulariter dicatus.* Tractatus tertius, casus 10, fol. 24; Venetiis, 1509, impressum per probum virum Paganinum de Paganinis.

che è parte comune dei due cilindri sia doppio della bipiramide a base quadrata inscritta in esso. E poichè questa bipiramide vale un terzo del cubo circoscritto, il solido comune ai due cilindri deve esserne i due terzi. Il Paciolo non sa dare altra ragione di questo risultato (che del resto è vero), che questa sola, che cioè nelle due sezioni fatte nei due piani diagonali (passanti cioè per le due ellissi intersezioni dei due cilindri), il rapporto tra l'area sezione del solido comune ai due cilindri (che è una ellissi) e l'area della sezione della bipiramide (che è una losanga inscritta nell'ellissi), è eguale al rapporto delle aree delle sezioni fatte con un piano passante per l'asse della sfera e del doppio cono in essa inscritto.

Il ragionamento contorto, non è che un tentativo non riuscito, di giustificare il risultato (1), forse tratto da Erone, od almeno da qualche matematico bizantino il quale abbia riferito il passo di Erone (2).

4. Ma il Paciolo continua proponendo un altro problema:

« *Casus* 11. — Egli è una volta a cruciera et per ciascuna faccia 8, et « è alta 4, così nel colmo degli archi commo nel mezzo della volta; doman- « dase de la sua superficie concava:

« Tu dei sapere che la volta in cruciera è composta de doi mezzi canoni, « intersegandose l'uno l'altro nelle loro congiuntioni fanno quattro puncte « de scacheti de palle, et i posamenti sopra le quattro basa se congiungano « a do a do puncte terminando in uno solo puncto... »

Anche qui il Paciolo giunge ad un risultato esatto ($73\frac{1}{7}$, supposto $\pi = \frac{22}{7}$), con un ragionamento insufficiente, il che porta a credere che anche di questo risultato egli non è autore. D'altra parte l'area della volta a crociera, che si trova oggi facilmente, era un problema della stessa difficoltà di quello risolto da Archimede.

A me sembra quindi probabile che ad Archimede stesso si debba questo risultato, dato sotto questa o sotto altra forma, in qualche altra delle sue opere perdute, forse quella « *περὶ πλινθίδων καὶ κυλίνδρων* », ovvero quella « *de superficiebus et corporibus irregularibus* » (3).

5. È poi notevole che il Paciolo si proponga ancora il problema.

« *Casus* 15. — Egli è uno corpo sperico che l'axis suo è 10. Uno lo « fora nel mezzo con uno trevello et passalo de l'altro canto, et il diametro

(1) Si noti che Keplero con un metodo analogo, giustifica la misura dell'area di un emisfero data da Archimede, osservando che è *verisimile* che essa sia (come è difatti), media geometrica tra quella del cono circolare retto inscritto ad esso e quella del cono circoscritto. Cfr. *Nova stereometria doliorum*, 1615, prima pars, theor. VI (Kepleri, *Opera omnia*, vol. IV, pag. 561).

(2) È interessante il confronto dell'opera di Erone, coi trattati di Luca Paciolo. L'identità di varî esempi numerici, del metodo seguito nelle dimostrazioni, dimostrano chiaramente l'origine greca dei trattati.

(3) Cfr. Archimedis, *Opera omnia*, ed., I. L. Heiberg, vol. II, pp. 542-548, Leipzig, 1913.

« del tondo del buso 2, domandase che leva de quella quadratura del corpo « sperico per quella foratura ».

Senza seguire il Paciolo nel suo stile contorto, basterà dire semplicemente che il suo problema conduce ad osservare che *la porzione di sfera esterna ad un cilindro inscritto in essa, ha lo stesso volume di una sfera avente per diametro l'altezza del cilindro.*

Forse anche questo risultato fu conosciuto da Archimede, o da alcuno dei suoi discepoli?

Concluderò queste notizie su Luca Paciolo osservando, che egli infine, precorrendo Keplero (1), si propone il problema di trovare il volume di una botte, e dà perciò varie regole.

6. Bonaventura Cavalieri nel 1639 (2) senza citare nè il Paciolo, nè altri autori, si propone nel suo problema 80 (p. 435) di « misurare la capacità delle botti », e nel suo probl. 81 (p. 450) « come si possi misurare il vano o capacità delle volte fatte a croce ».

Egli dà soltanto regole empiriche, poichè (p. 458): « la ragione della « detta misura depende dalli principî della mia geometria conforme ai quali « l'ho dimostrata, quale però tralascio come che sia assai lunga.... »

7. È da notarsi che Bonaventura Cavalieri sebbene in questi suoi problemi non citi alcuno, conobbe e studiò l'opera di Keplero (3).

Rimane soltanto il dubbio se Keplero a sua volta abbia conosciuto l'opera di Luca Paciolo (4).

Aggiungerò infine che queste mie note bibliografiche completano quelle aggiunte da T. Reinach (5) alla sua versione del trattato di Archimede.

(1) *Nova Stereometria Doliorum vinariorum*, Lincii, 1615 (Kepleri, *Opera omnia*, ed. Frisch Frankofurti, 1863, vol. IV, p. 551.

(2) B. Cavalieri, *Centuria di varii problemi*, Bologna, Monti, 1639.

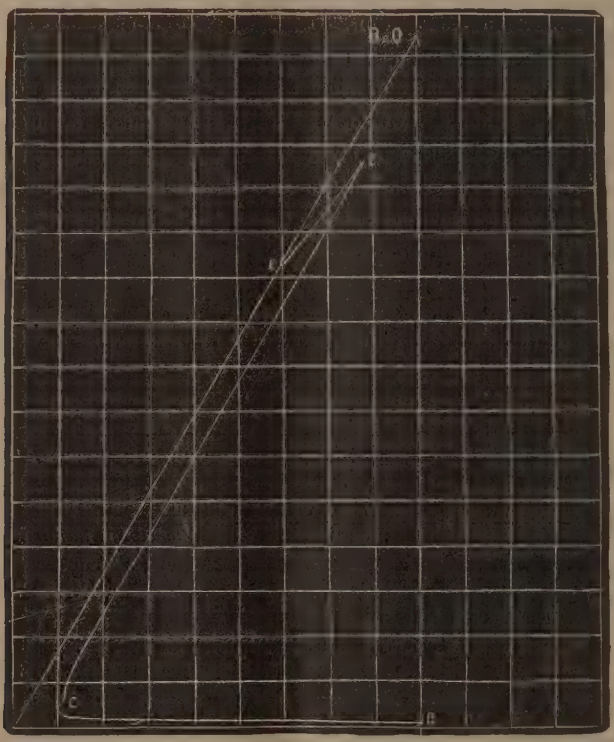
(3) Che egli cita infatti nella prefazione alla sua *Geometria indivisibilibus continuorum nova quadam ratione promota*, Bononiae, 1635 (fol. *b*, recto).

(4) Negli indici del Frisch dell'*Opera omnia* di Keplero, vol. VIII, 2, il nome del Paciolo non appare mai citato.

(5) *Revue générale des sciences*, Paris, 1907, 15 decembre. Il Reinach attribuiva a Leopold Hugo, al principio del sec. XIX, la scoperta dei volumi delle volte, etc.

Chimica. — *Sui borati. Sistema* $BaO\text{-}B^2O^3\text{-}H^2O$ a 30°. Nota III di U. Sborgi, presentata dal Socio R. Nasini (1).

Nella seguente figura sono riportate le curve di solubilità costruite in base alle esperienze della tabella pubblicata in una Nota precedente (2). Non è stato riportato per intero il diagramma triangolare, perchè in esso la più estesa delle curve di solubilità in una figura, p. e. della grandezza della seguente, avrebbe la lunghezza soltanto di alcuni millimetri e risulterebbero quindi incomprensibili le relazioni tra le varie curve. Ma è stato eseguito naturalmente a parte un diagramma molto più in grande che può del resto ricavarsi sempre dai dati della tabella colle note regole di costruzione.



Le curve di solubilità sono quattro: la AB che parte dal punto A rispondente alla solubilità dell'acido borico puro a 30° e arriva al punto B

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Pisa.
(2) Rend. Accad. Lincei, vol. XXIII, 1° sem., fasc. 9°, pag. 717.

in cui si hanno per corpo di fondo acido borico ed il triborato coesistenti in quel punto. La soluzione ha qui la composizione seguente 3,65 % di B^2O^3, 0,045 % (in media) di BaO come risulta dalla tabella. Cristallizza in questo punto dalla soluzione estratta dal termostato l'acido borico. Da B a C si ha la curva di solubilità del triborato in presenza di quantità a mano a mano decrescenti di acido borico. Come si vede la solubilità è minima: il contenuto in BaO sale lentamente da 0,04 % fino a 0,22 %: in questo punto si ha la soluzione del triborato in acqua pura, punto individuato sia teoricamente dalla costruzione grafica, sia sperimentalmente ponendo il triborato preformato in presenza di acqua. I resultati sperimentali dettero come composizione della soluzione di triborato in acqua pura 0.2971 % B^2O^3, 0,2265 % BaO, 99,4764 % H^2O: dalla costruzione grafica si ricaverebbe 0,30 % B^2O^3, 0,22 % BaO, 99,48 % H^2O.

Da questo punto la curva di solubilità del triborato sale, e si ha ora che esso si trova disciolto in soluzioni a contenuto crescente di BaO. In C si ha per corpo di fondo triborato e metaborato; la soluzione in questo punto contiene 0,31 % B^2O^3, 0,31 % BaO (in media): e da qui decorre la curva di solubilità del metaborato fino al punto D, in cui coesistono barite e metaborato. Il punto rispondente alla solubilità del metaborato in acqua pura ha la seguente composizione, 0,49 % BaO, 0,23 % B^2O^3, 99,28 % H^2O determinata sperimentalmente: dalla costruzione grafica si avrebbe 0,48 % BaO, 0,22 % B^2O^3, 99,30 % H^2O. Lungo la linea CD a partire da circa un terzo della sua lunghezza dal basso, la soluzione estratta dal termostato depone cristalli che sembrano e sono presumibilmente di barite: questo avviene anche in D e lungo la linea susseguente DE. La composizione del punto D è 5,80 % BaO, 0,26 % B^2O^3 93,94 % H^2O, come si vede dalla tabella. Lungo la linea DE si ha, per corpo di fondo, barite.

Per quanto riguarda le linee di coniugazione uscenti dalle varie curve occorre notare quanto segue Dai punti D, C e B, escono linee divergenti interposte rispettivamente tra la linea della barite e quella dei metaborati (1 - 1 - x), tra quella dei metaborati e quella dei triborati (1 - 3 - x), e tra quella dei triborati e quella dell'acido borico. Dalle linee BC e CD, curve di solubilità dei due soli composti che si hanno come fasi stabili a 30°, i fasci di linee sono convergenti nella direzione della linea dei triborati e dei metaborati rispettivamente. Si può dunque concludere che si ha formazione di questi due composti, il che è confermato da molti altri fatti e cioè dalla posizione relativa delle linee stesse nel diagramma, dal fatto che su queste linee si trovano i punti rispondenti alla solubilità dei due composti in acqua pura etc. etc. Ma le linee ottenute non convergono in un punto solo; cosicchè è impossibile ricavare con sicurezza il contenuto di acqua di cristallizzazione spettante ai due composti. Questo fatto è inevitabile: linee di coniugazione uscenti da curve di una estensione minima, come quelle che si ottengono per

gli alcalino terrosi decorrono così vicine le une alle altre, che bastano pochi centigrammi, talvolta persino milligrammi di BaO o di B^2O^3 di differenza su cento grammi del miscuglio analizzato, perchè esse si incontrino in un punto piuttosto che in un altro: se si pensa che le determinazioni venivano di necessità eseguite su alcuni grammi di sostanza e se si tien conto delle difficoltà analitiche a cui ho accennato in principio, si comprende come fosse quasi impossibile ottenere resultati certi su questo punto: sicura è la direzione delle linee di coniugazione, quindi l'individuazione dei composti formantisi, ma sicuro non può essere il punto di convergenza di quelle linee, quindi non sicuro il numero di molecole di acqua di cristallizzazione spettante ai varî composti. Malgrado questo si hanno alcuni indizî che permetterebbero qualche conclusione anche a questo proposito, ma preferisco risolvere con certezza la questione determinando — dopo conosciuti i composti che si formano a varie temperature — i punti di trasformazione dei loro idrati. Del resto la questione è del tutto secondaria; chè lo scopo di queste ricerche sui borati è quello di determinare gli aggruppamenti molecolari che si formano come fasi stabili a varie temperature tra B^2O^3 e le varie basi, e le solubilità dei composti formantisi.

Ho già detto come a conferma dei resultati ottenuti, ponendo a reagire il metaborato con acido borico o con barite (ed acqua), furono fatte esperienze anche cogli altri borati: fu adoprato specialmente il triborato essendo questo uno dei composti stabili a 30°. I punti ottenuti per questa via si disponevano regolarmente sulle curve già individuate colle esperienze fatte con metaborato. Ponendo metaborato e triborato con acqua, o triborato con acqua o il composto 2-3-6 con acqua — adoprando, si capisce, i composti preparati nel modo detto nella Nota I — si osservava sempre nella soluzione un contenuto in barite, nei primi giorni dacchè il miscuglio era in termostato, leggermente più alto di quello rispondente alle curve di solubilità. Dopo, il valore si avvicinava al normale.

Ciò era dovuto — credo — al fatto che questi borati per le ragioni dette nella Nota I non erano del tutto puri: lavando il miscuglio dei composti prima di porre in termostato e decantando l'acqua di lavaggio, si osservava una maggior rapidità nel raggiungere i valori definitivi. Valgano per esempio i resultati della esperienza 22 e della 17 ottenuti i primi senza questo lavaggio, i secondi con lavaggio. Comunque dall'insieme dei resultati sperimentali si ricava che i composti formantisi a 30° sono il triborato e il metaborato, le curve di solubilità dei quali sono quelle della figura riportata. Il resultato ottenuto è interessante anche in quanto stabilisce già una certa regolarità, nella formazione dei borati di bario e di calcio a 30°. Per il bario manca come composto stabile a questa temperatura il 2-3 che si ebbe invece per il calcio. Anche nella preparazione dei borati di bario un composto rispondente alla formula 2-3 si forma solo intermediariamente nella

preparazione del metaborato. Invece nella preparazione dei borati di calcio questo composto 2-3 si ottiene con abbastanza facilità. Per quanto riguarda il triborato io ottenni nella preparazione dei borati di bario un precipitato rispondente alla formula di un triborato; Atterberg aveva ottenuto un precipitato simile, ma con le ragioni che ho dette nella Nota I aveva ritenuto trattarsi di un miscuglio di borati. Dal diagramma della figura qui riportata, e dai resultati della tabella si vede come — per lo meno a 30° — questo composto esista stabilmente come tale. Le oscillazioni di composizione riscontrate da Atterberg potrebbero anche riportarsi alle cause a cui ho accennato nella Nota I. Comunque il triborato esiste come fase stabile a 30°, e con questo si stabilisce una certa regolarità per i borati dei due alcalino terrosi sperimentati a questa temperatura: accanto alla curva dell'acido borico si ha subito la curva del triborato: accanto a quella della base si ha la curva del metaborato: intermediariamente per il calcio si ha il composto 2-3, cioè per il calcio successivamente i composti 1-3, 2-3, 3-3 (ossia in formula più semplice 1-1, metaborato): per il bario manca invece il composto 2-3, il quale a 30° manca anche per i borati alcalini, sodio, potassio, ammonio.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio Volterra, a nome dell'autore prof. Pionchon dell'Università di Digione, presenta in omaggio all'Accademia l'opera: *Notice sur la vie et les travaux de Charles Meray, correspondant de l'Institut, Professeur d'Analyse infinitésimale à l'Université de Dijon (1835-1911)*. Il Socio Volterra discorre della pubblicazione suddetta mostrandone l'interesse. In essa si rievocano la figura e le opere di un matematico di molto valore da poco tempo scomparso il quale, in maniera originale, ha dato in alcuni libri ormai classici, una esposizione sistematica dei fondamenti dell'Analisi, ed in altri pure molto apprezzati ha svolto con metodo proprio i fondamenti della Geometria.

E. M.